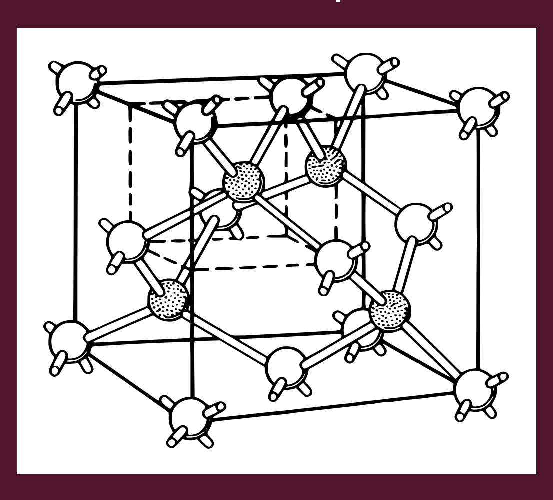
Piotr Baranski, Vladimir Klotchkov,
Ivan Potykévitch

ELECTRONIQUE DES SEMICONDUCTEURS

Propriétés des matériaux

AIDE-MÉMOIRE

Première partie



Éditions Mir Moscou

П. И. БАРАНСКИЙ
В. П. КЛОЧКОВ
И. В. ПОТЫКЕВИЧ

ПОЛУПРОВОДНИКОВАЯ ЭЛЕКТРОНИКА

Издательство «Наукова думка»
Киев

Electronique des semiconducteurs
Propriétés des matériaux

AIDE-MÉMOIRE
Première partie

---

par PIOTR BARANSKI,
docteur ès sciences physico-mathématiques,
VLADIMIR KLOTCHKOV,
docteur ès sciences physico-mathématiques,
IVAN POTYKÉVITCH,
candidat ès sciences physico-mathématiques

A l'usage
des élèves de l'Enseignement supérieur
scientifique et technique

Editions Mir · Moscou

Traduit du russe
par S. MEDVÉDEV

На французском языке

Avant-propos

De nos jours le progrès scientifico-technique est dans une large mesure déterminé par le niveau de développement de la physique des semiconducteurs et des dispositifs à semiconducteurs.

L'impressionnant acquis réalisé dans la physique des semiconducteurs a conditionné le développement de l'électronique et de la technologie des semiconducteurs.

La mise en œuvre de dispositifs à semiconducteurs dans différents domaines d'application de la cybernétique, de l'automatique et de la télémécanique, tout en assurant la solution d'un nombre incalculable de problèmes de grande importance, impose un incessant effort d'extension du nombre de matériaux semiconducteurs utilisables et d'amélioration de leur qualité.

Aussi toute tentative de systématisation des principales propriétés des semiconducteurs utilisés actuellement en électronique des semiconducteurs, ainsi que de ceux qui présentent des potentialités d'application dans un proche avenir, est susceptible de contribuer au développement non seulement de la technologie mais également de la physique des semiconducteurs en général.

Les auteurs du présent manuel ont entrepris une analyse des principales caractéristiques des semiconducteurs, afin d'en dégager des corrélations et les tendances d'évo-

lution de différentes propriétés sous l'action de différents facteurs externes.

Les propriétés du germanium et du silicium étant les plus connues, on a utilisé les données factuelles concernant ces matériaux pour dégager la nature et les corrélations des différents effets se manifestant dans les semiconducteurs.

On ne donne de brefs aperçus des principes de fonctionnement de dispositifs à semiconducteurs les plus largement répandus (transistors, lasers à semiconducteurs, etc.) que dans le cas où cet aperçu aide à déceler de nouvelles potentialités d'application des semiconducteurs élémentaires ou des composés semiconducteurs.

Les auteurs présentent leurs remerciements à I. S. Voïtenko, Y. V. Potykévitch, L. P. Piduc et à G. G. Chevtchenko, pour toute l'aide qu'ils nous ont apportée lors de la préparation de cette première édition de notre ouvrage.

La première partie a pour auteur P. I. Baransky, la deuxième — V. P. Klotchkov, et les parties III à V — I.V. Potykévitch.

Il est bien évident que toute tentative de généralisation d'une grande masse de données factuelles concernant un domaine scientifique en voie d'intense développement présente d'énormes difficultés, imposant notamment de remettre à jour certaines parties du manuscrit au cours même de sa rédaction. En cours d'édition de ce livre, de nombreuses données ont été publiées et d'autres encore plus nombreuses paraîtront après parution de ce livre. C'est la raison pour laquelle les auteurs sont intimement persuadés que leur travail ne saurait être considéré comme parachevé. Aussi toute suggestion, tout conseil des lecteurs seront reçus avec gratitude.

Les semiconducteurs élémentaires. Le germanium et le silicium

I.1. Principales propriétés physiques et physico-chimiques

Le germanium Ge appartient au groupe IV du système périodique des éléments. Les principales propriétés physico-chimiques de Ge ont été prévues par Mendéléev dès 1871 [1], bien avant que cet élément ait été isolé en 1886 par Winkler [2]. L'écorce terrestre renferme près de $7 \cdot 10^{-4}$ % de Ge, presque autant que de zinc ou de plomb [3]. Cependant à la différence de ces deux éléments, les gisements de Ge convenant à une exploitation industrielle sont fort rares.

Le Ge est stable dans les conditions ambiantes. Lorsqu'on le porte à 600-700 °C il s'oxyde rapidement non seulement dans une atmosphère d'oxygène pur, mais également à l'air; il réagit aisément avec les halogènes en donnant des tétrahalogénures. Le Ge de même que le bioxyde de Ge ne sont pas toxiques [4].

Principales propriétés physiques du germanium

Numéro atomique [1]	32
Poids atomique [5]	72,59
Isotopes stables [6, 7]	
^{70}Ge	20,55 %
^{72}Ge	27,37 %
^{73}Ge	7,61 %
^{74}Ge	36,74 %
^{76}Ge	7,67 %

Isotopes radioactifs [7]	^{65}Ge (β^+, γ, 1,5 mn)
	^{66}Ge (—, 140 mn)
	^{67}Ge (β^+, 23 mn)
	^{68}Ge (K, 200 jours)
	^{71}Ge (β^+, 40 heures)
	^{71}Ge (K, e, 11 jours)
	^{73M}Ge (I. P., e, $5\cdot10^{-7}$ s)
	^{75}Ge (β^-, γ, 89 mn)
	^{77}Ge (β^-, γ, 12 heures)
	^{77M}Ge (β^-, 1 mn)
	^{78}Ge (β^-, γ, 2,1 heures) *
Densité (à $T=298\pm0{,}01$ K) [8] . . .	5,32674 g/cm^3
Densité du Ge liquide (à $T=960$ °C)	5,571 g/cm^3
Température de fusion [9, 10] . . .	936±1 °C
Température d'ébullition [11] . . .	2700 °C
Chaleur latente de fusion [12] . . .	8100±200 cal/mole
Chaleur latente de sublimation (à $T=1150$ K) [13]	89000±2000 cal/mole
Chaleur spécifique [14]	
(à $T=80$ K)	2,65 cal/(mole·degré)
(à $T=300$ K)	5,47 cal/(mole·degré)
Entre 273 et 713 K la variation de la chaleur spécifique s'exprime par l'équation [15]	$C_p=4{,}62+2{,}27\times10^{-3}\,T$ cal/(mole·degré)
Chaleur spécifique du Ge liquide [16]	7,5 cal/(mole·degré)
Conductivité thermique	
à $T=77$ K [17]	0,57 cal/(cm·s·degré)
à $T=289$ K [17]	0,140 cal/(cm·s·degré)
à $T=373$ K [18]	0,10 cal/(cm·s·degré)
Equivalent électrochimique du Ge^{4+} [19]	0,1881 mg/C
Constante diélectrique [11]	16
Susceptibilité magnétique à 20 °C [20]	$-1{,}434\pm0{,}004\cdot10^{-7}$ CGS
Température de Debye	
à 300 K [21]	≈ 406 K
à 80 K [21]	≈ 353 K
à 1 K (valeur théorique, fig. 25, tabl. 7, 9)	374 K
Coefficient de dilatation linéaire [22]	
à 40 K	$+0{,}07\cdot10^{-6}$ degré$^{-1}$
à 80 K	$+1{,}05\cdot10^{-6}$ degré$^{-1}$
à 100 K	$+2{,}20\cdot10^{-6}$ degré$^{-1}$
à 300 K	$+5{,}75\cdot10^{-6}$ degré$^{-1}$

* Entre parenthèses on indique : la nature des radiations émises par le noyau du radioisotope ou le type de transmutation radioactive, ainsi que la demi-période de désintégration.

On observe une anisotropie de la dilatation thermique ≈ 4 % [23] (le maximum dans la direction [100], le minimum dans la direction [111]).

Constantes élastiques [24]

c_{11} . . . . 12,98·10^{11} dyn/cm²
c_{12} . . . . 4,88·10^{11} dyn/cm²
c_{44} . . . . 6,37·10^{11} dyn/cm²

Coefficient de déformabilité
$S_{44}=1/c_{44}$ . . . . 1,485·10^{-12} cm²·dyn⁻¹

selon [25]

c_{11} . . . . 12,8528·10^{11} dyn/cm²
c_{12} . . . . 4,8260·10^{11} dyn/cm²
c_{44} . . . . 6,6799·10^{11} dyn/cm²

Le coefficient de déformabilité correspondant est
$S_{44}=1/c_{44}$ . . . . 1,497·10^{-12} cm²·dyn⁻¹

Compressibilité volumique calculée à partir de constantes élastiques [26] . 1,3·10^{-12} cm·dyn⁻¹

Tension superficielle dans l'atmosphère d'argon à la température de solidification [27] . . . . 600 dyn/cm

Masses effectives dans les minimums [111], [28], [29] . . . . $m_{\parallel}=(1{,}58\pm0{,}04)\,m_0$
$m_{\perp}=(0{,}082\pm0{,}001)\,m_0$
$m_{\parallel}=1{,}58\,m_0$
$m_{\perp}=0{,}0814\,m_0$

Masses effectives des trous [30]
trous lourds . . . . $m_h=0{,}379\,m_0$
trous légers . . . . $m_l=0{,}042\,m_0$

Les expériences de la résonance du cyclotron fournissent les données suivanies [31]
pour $H_{\parallel}$ [001] . . . . $m_h=0{,}290\,m_0$
pour $_{\parallel}$ [111] . . . . $m_h=0{,}357\,m_0$
Masses de trous légers . . . . $m_l=0{,}042\,m_0$

Masse effective de conductivité [32] . . $m_c^*=\dfrac{3m_{\parallel}}{m_{\parallel}/m_{\perp}}=0.12\,m_0$

Masse effective de « densité d'états » [32]
dans le cas d'un seul minimum . . $m_d^*=(m_{\parallel}m_{\perp}^2)^{1/3}=0{,}22\,m_0$
dans le cas de quatre minimums . . $m_d^*=4^{2/3}\,(m_{\parallel}m_{\perp}^2)^{1/3}=$ $=0{,}55\,m_0$

Intervalle entre les bandes dédoublées par interaction spino-orbitale [33] . . 0,28 eV
Masse effective des trous dans la bande formée par dédoublement spino-orbital [33] . . . . 0,07 m_0
Largeur de la bande interdite $\Delta\mathscr{E}$ à $T=0$ K au point L déterminée :
par mesure de l'absorption optique [34] . . . . 0,780 eV
par mesure des propriétés électriques [35] . . . . 0,785 eV
à $T=4,2$ K:
au point L [36] . . . . 0,7443 eV
au point Γ [37] . . . . 0,898 eV
à $T=300$ K
au point X [38] . . . . 0,85 eV
à $T=77$ K
au point L [34] . . . . 0,6997 eV
au point Γ [39] . . . . 0,889 eV
Coefficient de variation thermique de $\Delta\mathscr{E}$
au point L [40] . . . . $-4,4\cdot10^{-4}\ T$
au point Γ [39] . . . . $-3,9\cdot10^{-4}\ T$
Taux de déplacement des minimums de la bande de conduction par rapport au bord supérieur de la bande de valence sous l'influence d'une pression hydrostatique [41] :
minimum [111] . . . . $+5\cdot10^{-6}$ eV·cm²·kg⁻¹
» [000] . . . . $+13\cdot10^{-6}$ eV·cm²·kg⁻¹
» [100] . . . . 0 ou $2\cdot10^{-6}$ eV·cm²·kg⁻¹

Concentration des porteurs dans le domaine de la conductivité intrinsèque [35], [42]

$$n_i=1,76\cdot10^{16}\cdot T^{3/2}\exp\left(-\frac{0,785\text{ eV}}{2\,kT}\right).$$

Densité d'états effective [32] dans la bande de conduction :

$$N_c=4,82\cdot10^{15}\cdot T^{3/2}M\left(\frac{m_{de}}{m_0}\right)^{3/2}=1,04\cdot10^{19}\left(\frac{T}{300}\right)^{3/2}\text{ cm}^{-3},$$

M est le nombre de minimums dans la bande de conduction.
Pour la bande de valence :

$$N_v=4,82\cdot10^{15}\cdot T^{3/2}\left(\frac{m_{dh}}{m_0}\right)^{3/2}=6,1\cdot10^{18}\left(\frac{T}{300}\right)^{3/2}\text{ cm}^{-3}.$$

Mobilité des porteurs dans le cas de leur diffusion par les vibrations du réseau [43] :

des électrons de la bande de conduction

$$u_n = 3800 \left(\frac{T}{300}\right)^{-1,66} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s});$$

des trous de la bande de valence

$$u_p = 1800 \left(\frac{T}{300}\right)^{-2,33} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s}).$$

Constantes du potentiel de déformation

D_u [44]	3,15 eV
$D_{u'}$ [44]	6,06 eV
Ξ_u [45]	16,4±0,2 eV
Ξ_d [45]	−6,4±0,2 eV
Coefficients d'élastorésistance [46] pour le germanium de type n	
Π_{11}	$-5,2\cdot10^{-12}$ cm²·dyn⁻¹
Π_{12}	$-5,5\cdot10^{-12}$ cm²·dyn⁻¹
Π_{44}	$-138,7\cdot10^{-12}$ cm²·dyn⁻¹
pour le germanium de type p	
Π_{11}	$-10,6\cdot10^{-12}$ cm²·dyn⁻¹
Π_{12}	$+5\cdot10^{-12}$ cm²·dyn⁻¹
Π_{44}	$+98,2\cdot10^{-12}$ cm²·dyn⁻¹
Vitesse de propagation d'une onde acoustique d'une fréquence de 2 MHz le long de [111] [47]	$5,4\cdot10^5$ cm/s
Coefficient de diffusion des porteurs à $T \approx 300$ K [11]	
des électrons D_n	93 cm²/s
des trous D_p	44 cm²/s
Coefficient de la diffusion ambipolaire [48]	
$D = 2\dfrac{D_n D_p}{D_n + D_p}$ à $T = 300$ K	59 cm²/s
Mobilité de dérive à 300 K [43]	
des électrons	3800 cm²/V·s
des trous	1800 cm²/V·s
Volume atomique [27]	13,5
Nombre d'atomes renfermés dans l'unité de volume du cristal [11]	$4,42\cdot10^{22}$ cm⁻³
Paramètre du réseau cristallin $a_{20\,°C}$ [5]	5,65748 Å

I.2. La structure cristalline

L'ordre à courte et à grande distance

La théorie des bandes des corps solides qui fournit une interprétation de leurs propriétés tient compte de la périodicité de la répartition spatiale des atomes formant ces corps solides.

On désigne sous le terme cristal les corps solides présentant une structure périodique ordonnée.

Lorsqu'on détermine la répartition des atomes dans les corps solides, il est indispensable de distinguer l'ordre à courte distance et l'ordre à grande distance.

Par ordre à courte distance on entend une corrélation entre les atomes voisins. Les études aux rayons X de la structure des corps liquides et amorphes montrent que l'entourage de chaque atome par ses plus proches voisins y est à peu près le même que dans les cellules élémentaires des cristaux correspondants.

L'ordre à grande distance existant dans les cristaux se manifeste par ce que n'importe quel élément du réseau cristallin se reproduit le long d'une direction donnée à intervalles réguliers [49]. Cette parfaite régularité de la disposition des éléments structuraux s'étend dans les cristaux réels à une distance de quelques centaines de distances interatomiques. Cela est cependant amplement suffisant pour pouvoir appliquer à la description des propriétés fondamentales des cristaux les lois de la mécanique quantique.

Les principaux facteurs dont dépendent les ordres à courte et à longue distance sont fonction de la température et de la pression. A une température et à une pression données l'ordre à grande distance peut disparaître. Si cet ordre disparaît brusquement on dit que l'on se trouve en présence d'une transformation de phase du premier ordre.

Dans les conditions normales l'agitation thermique ne provoque que de faibles déplacements des atomes par

rapport à leurs positions d'équilibre, ce qui ne compromet pas l'ordre à grande distance.

A des températures ambiantes, la longueur d'onde des électrons d'un semiconducteur est $\approx 7 \cdot 10^{-7}$ cm (ce qui correspond à 10-20 distances interatomiques). La longueur de libre parcours des électrons est dans de nombreux cas supérieure à 10^{-6} cm (donc à plusieurs centaines de distances interatomiques).

Donc tant que l'ordre à grande distance subsiste dans des régions dont les dimensions sont comparables à la longueur de libre parcours, l'électron se déplace à travers le cristal presque librement, comme s'il se trouvait dans le vide. Ceci montre que l'existence de l'ordre à grande distance est une des principales conditions requises pour que la mobilité des porteurs dans le cristal soit élevée.

Les notions d'ordre à courte et à grande distances ne s'appliquent pas seulement aux considérations purement spatiales, et sont d'une portée beaucoup plus générale. Ainsi dans les liquides constitués par des molécules anisotropes, on décèle dans l'orientation des molécules un ordre à courte distance et parfois même un ordre à grande distance (dans ce dernier cas on désigne ces matériaux sous le terme de cristaux liquides). Ces notions d'ordre sont également utilisées dans les études des matériaux ferro et antiferromagnétiques, dans lesquels l'ordre à grande distance se manifeste dans l'orientation des moments magnétiques.

Les réseaux cristallins

Pour décrire d'une manière convenable la structure régulière des corps solides on utilise généralement la notion de réseaux cristallins, qui se présentent sous forme de réseaux tridimensionnels, dans les nœuds desquels sont disposées les particules (atomes, ions ou molécules).

Un réseau cristallin est déterminé si l'on connaît sa maille élémentaire ; la maille élémentaire est un parallélépipède dont les nœuds sont occupés par des particules ; la position des particules caractérise le réseau. Une des principales propriétés des réseaux et des mailles élémentaires est qu'ils possèdent des éléments de symétrie.

Les différents réseaux cristallins appartiennent aux principaux types suivants : le réseau simple, le réseau à bases centrées, les réseaux centrés et les réseaux à faces centrées [50-53]. Un réseau simple ou primitif est constitué par des atomes (ou des ions) occupant les sommets d'un parallélépipède formant la maille élémentaire.

Dans le cas où en plus des atomes (ions) occupant les sommets d'une maille élémentaire on trouve au centre de l'une de ses faces un nœud occupé par des atomes ou des ions, c'est le réseau à bases centrées.

Lorsque la maille élémentaire comporte un nœud (occupé par un atome) au point d'intersection des diagonales spatiales de la maille, le réseau est dit centré.

Lorsqu'en plus des atomes situés aux sommets de la maille on trouve des nœuds aux centres de chaque face de la maille, le réseau est dit à faces centrées.

On distingue selon la forme de la maille élémentaire définie par les angles des faces α, β et γ et les longueurs des arêtes a, b, c, sept systèmes de réseaux cristallins : cubique, hexagonal, quadratique, rhomboédrique, orthorhombique, monoclinique et triclinique.

Tous les réseaux simples (que l'on appelle parfois réseaux de Bravais) sont constitués par des ensembles des particules (atomes ou ions) disposés d'une façon identique et qui peuvent être superposés par des translations parallèles.

Dans les cas plus compliqués la structure des cristaux peut être représentée par une superposition de plusieurs réseaux de Bravais ; c'est ce qui se produit aussi bien dans le cas de cristaux de corps simples que de cristaux de composés chimiques.

Les procédés de la radiocristallographie, ainsi que de différentes autres méthodes interférentielles d'étude de la structure des cristaux sont décrits dans un grand nombre d'ouvrages [54-62].

Les théories physiques des liaisons chimiques sont exposées en détail dans [63-68].

Le tableau I.1 donne quelques caractéristiques générales des réseaux cubiques, permettant d'en déduire d'autres.

Tableau I.1

Principales caractéristiques des réseaux cubiques

Propriétés caractéristiques	cubique simple	cubique centré	cubique à faces centrées	diamant
Coordinance	6	8	12	4
Rayon atomique (a est l'arête du cube)	$\frac{a}{2}$	$\frac{a\sqrt{3}}{4}$	$\frac{a\sqrt{2}}{4}$	$\frac{a\sqrt{3}}{8}$
Nombre d'atomes dans la maille élémentaire	1	2	4	8
Densité d'empilement	$\frac{\pi}{6}$	$\frac{\pi\sqrt{3}}{8}$	$\frac{\pi\sqrt{2}}{6}$	$\frac{\pi\sqrt{3}}{16}$

Calculons à titre d'exemple la valeur du volume atomique du Ge, qui définit le volume d'un atome-gramme de Ge et qui est numériquement égal au rapport du poids atomique à la densité de cet élément pris à l'état solide; le poids atomique du Ge étant 72,59 et la densité de 5,33 g/cm³, le volume atomique $V_{Ge} = \frac{72,59}{5,33} \approx$ $\approx 13,6$ cm³/mole.

Le volume atomique est une caractéristique intéressante en ce que sa connaissance permet de se faire une idée de l'espace qu'occupe un atome, puisqu'un atome-gramme (ou une mole) de n'importe quel corps simple renferme le même nombre d'atomes, égal au nombre d'Avogadro $6,03 \cdot 10^{23}$ molécules/mole.

Dans le cas où nous ne connaîtrions pas le paramètre du réseau, on pourrait l'évaluer à l'aide des considérations suivantes : 1 cm³ de Ge correspond à 5,33/72,59 = = 0,0734 mole. Puisqu'un mole comporte $6{,}03 \cdot 10^{23}$ atomes, 0,0734 mole en comporte $6{,}03 \cdot 10^{23} \cdot 0{,}0734 = 4{,}42 \times \times 10^{22}$ atomes. Or, comme une maille élémentaire comporte 8 atomes, le nombre de ces mailles doit être égal à $4{,}42 \cdot 10^{22} : 8$; le produit du volume de la maille élémentaire (a^3) par le nombre de mailles, est égal à 1 cm³ :

$$a^3 \cdot \frac{4{,}42 \cdot 10^{22}}{8} = 1 \text{ cm}^3.$$

On en tire

$$a = \sqrt[3]{\frac{8 \cdot 10^{-22}}{4{,}42}} \cong 5{,}65 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 5{,}65 \text{Å}.$$

Cette valeur est celle que fournit une mesure directe [5].

Les orientations des axes et les positions des différents plans réticulaires d'un cristal sont déterminées à l'aide des indices de Miller ; ce sont des nombres h, k, l, ne possédant pas de diviseur commun et que l'on détermine de la manière suivante.

Plaçons l'origine des coordonnées dans un nœud du réseau spatial et faisons passer les axes de coordonnées x, y, z le long des arêtes de la maille élémentaire; ne prenant en considération que les distances de séparation minimales a, b et c entre les atomes voisins se trouvant respectivement sur les axes x, y et z, la position spatiale de tout plan sera déterminée par les trois points A, B et C, définis par l'intersection de ce plan avec les axes de coordonnées. En posant que les segments des droites délimités sur les axes par le plan considéré ont pour longueurs : $OA = m \cdot a$; $OB = n \cdot b$; $OC = p \cdot c$, m, n et p étant des nombres quelconques entiers ou fractionnaires, on détermine le rapport $\frac{1}{m} : \frac{1}{n} : \frac{1}{p}$. En ramenant ces rapports à un dénominateur commun que l'on rejette aussitôt, nous obtenons les indices de Miller. Soit, par

exemple : $m = 1$, $n = \frac{1}{2}$, $p = \frac{1}{3}$; alors $\frac{1}{m} : \frac{1}{n} : \frac{1}{p} =$
$= \frac{1}{1} : \frac{1}{1/2} : \frac{1}{1/3} = 1 : 2 : 3$, et donc $h = 1$, $k = 2$, $l = 3$.
Les indices de Miller caractérisant les plans réticulaires sont placés entre parenthèses, et l'indice du plan considéré est donc (123).

Lorsque le plan est parallèle à l'un des axes de coordonnées, l'indice de Miller correspondant à cet axe sera égal à zéro ($0 = 1/\infty$). De ce fait les plans qui coupent les faces d'un cube le long d'une de leurs diagonales auront pour indices : (110), (101), (011), les indices des faces étant (100), (010), (001). Dans le cas où un segment d'axe délimité par le plan sécant a une valeur négative, l'indice de Miller correspondant sera également négatif (le signe négatif est cependant placé non devant l'indice, mais au-dessus) ; si par exemple $h = -1$, $k = 0$, $l = 2$, le plan sera indexé $(\bar{1}02)$.

Il faut se remémorer que les indices de Miller (hkl) déterminent non pas un plan donné, mais toute une famille de plans parallèles, donc les plans (hkl) et $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ étant parallèles appartiennent à la même famille.

Dans de nombreux cas les plans caractérisés par des indices de Miller différents, sont absolument équivalents, aussi bien cristallographiquement que physiquement. Ainsi, par exemple, l'équivalence cristallographique des plans correspondant aux faces d'un cube : (100), (010), (001), $(\bar{1}00)$, $(0\bar{1}0)$, $(00\bar{1})$ se traduit par ce que ces plans se laissent superposer si on les fait tourner d'un angle multiple de 90° autour de l'axe convenable.

Du point de vue des propriétés physiques, l'équivalence de ces plans tient à ce que, présentant la même disposition des atomes dans les nœuds du réseau cristallin, leurs propriétés physiques sont identiques. Une famille de plans équivalents a pour symbole l'indice de Miller placé entre accolades, par exemple $\{100\}$.

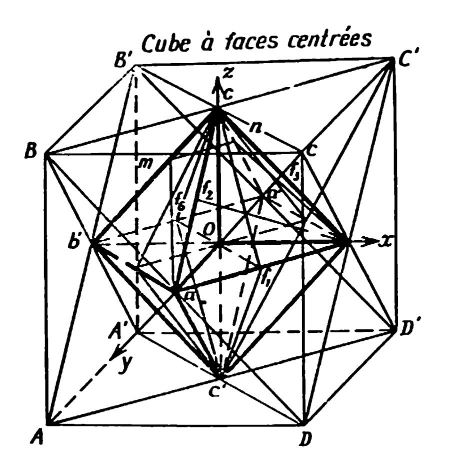


Fig. I.1

Plans délimitant l'octaèdre {111}

abc (111)	*a'bc* $(1\bar{1}1)$
abc' $(11\bar{1})$	*a'bc'* $(1\bar{1}\bar{1})$
ab'c (111)	*a'b'c* $(\overline{11}1)$
ab'c' (111)	*a'b'c'* $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$

Direction des arêtes de l'octaèdre ⟨110⟩ situées dans l'octant positif

$\overrightarrow{ab}$	$[1\bar{1}0]$	$\overrightarrow{ac}$	$[0\bar{1}1]$	$\overrightarrow{bc}$	$[\bar{1}01]$
$\overrightarrow{ba}$	$[110]$	$\overrightarrow{ca}$	$[01\bar{1}]$	$\overrightarrow{cb}$	$[10\bar{1}]$

Direction des médianes ⟨211⟩

$\overrightarrow{cf_1}$	$[11\bar{2}]$	$\overrightarrow{bf_2}$	$[211]$	$\overrightarrow{af_3}$	$[1\bar{2}1]$
$\overrightarrow{f_1c}$	$[\bar{1}\bar{1}2]$	$\overrightarrow{f_2b}$	$[\bar{2}\bar{1}\bar{1}]$	$\overrightarrow{f_3a}$	$[\bar{1}2\bar{1}]$

losange f_4cf_5c' $\begin{cases}(110)\\(\overline{110})\end{cases}$ **losange** f_6cf_1c' $\begin{cases}(\bar{1}\bar{1}0)\\(110)\end{cases}$

carré *aca'c'* $\begin{cases}(100)\\(100)\end{cases}$ **carré** *b'cbc'* $\begin{cases}(010)\\(0\bar{1}0)\end{cases}$ **carré** *ab'a'b* $\begin{cases}(001)\\(00\bar{1})\end{cases}$

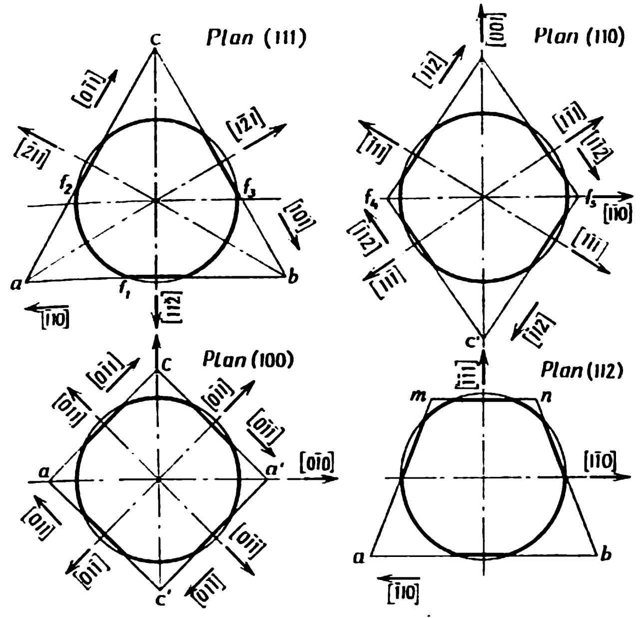


Fig. I.1. (Suite)

Les différentes directions que l'on désire fixer dans un cristal sont généralement définies par un groupe d'indices, constitué par un ensemble des plus petits nombres *u*, *v*, *w*, dont les rapports deux à deux sont égaux aux rapports des projections sur les axes des coordonnées d'un vecteur parallèle à la direction considérée, les longueurs de ces projections étant exprimées en unités *a*, *b* et *c*. Ces groupes d'indices sont placés entre crochets [*uvw*], sans indiquer le symbole du rapport entre eux. De même que dans le cas de l'indexation des plans, les valeurs négatives des indices sont indiquées en plaçant le signe moins au-dessus de ces indices. Sur la fig. I.I sont indiqués les indices des différents plans et directions dans un cube à faces centrées.

Une famille de directions équivalentes est représentée par $\langle uvw \rangle$. Dans les systèmes cubiques la direction $[uvw]$ est perpendiculaire au plan (hkl) si $h = u$, $k = v$ et $l = w$. Cependant dans les cristaux de symétrie plus basse cette corrélation n'est plus valable.

Le système des indices de Miller qui vient d'être présenté est valable pour tous les systèmes cristallographiques, sauf le système hexagonal, pour lequel on utilise un système à quatre coordonnées X_1, X_2, X_3 et Z. Les axes X_1, X_2, X_3 sont disposés dans le plan de base et forment entre eux un angle de 120°, le point d'intersection étant l'origine des coordonnées, et l'axe Z est perpendiculaire au plan basal. On utilise dans ce cas les indices dits de Miller-Bravais pour l'établissement desquels on utilise le même principe que celui utilisé dans le cas des indices de Miller (à l'aide des segments de droites délimités sur les axes par le plan considéré); si les longueurs de ces segments sont égaux à m, n, q, p, les indices de Miller-Bravais h, k, i, l sont déterminés en calculant les rapports

$$h:k:i:l=\frac{1}{m}:\frac{1}{n}:\frac{1}{q}:\frac{1}{p}.$$

Puisque les axes X_1, X_2, X_3 se trouvent dans un même plan, se caractérisent par une seule et même échelle des longueurs, partent d'un même point d'origine et forment entre eux des angles égaux (120°), on peut établir entre les trois premiers indices la relation suivante

$$i = -(h + k),$$

ce qui signifie que le troisième indice est complètement défini par les deux premiers; ceci permet de ramener le système à quatre composantes de Miller-Bravais au système de Miller à trois composantes. On utilise cependant le système à quatre composantes chaque fois que l'on désire faire ressortir quelque particularité de la symétrie du système hexagonal.

Les diagrammes d'état et les changements de phase

Afin de pouvoir contrôler les propriétés physiques des corps simples on les combine généralement à d'autres éléments. Les propriétés des produits de ces combinaisons sont décrites en faisant appel à la notion de phase. On désigne par phase l'ensemble des différentes parties d'un système thermodynamique présentant des propriétés physiques et chimiques identiques. Par exemple, le système thermodynamique glace-eau-vapeur d'eau comporte trois phases.

Les diagrammes d'état ou diagrammes de phases constituent un moyen commode pour décrire les phases se trouvant en équilibre thermodynamique en fonction des paramètres variables (température, pression et composition). Dans le cas le plus simple qui soit, le diagramme de phases détermine la structure d'un matériau homogène, de l'eau, par exemple, en fonction de la pression et de la température.

Dans le cas des diagrammes de phases de systèmes binaires on utilise en qualité de variables indépendantes la pression, la température et la composition. Un tel diagramme de phases doit se présenter sous la forme d'une surface, aussi pour la commodité des études une des variables est posée constante et la section correspondante de cette surface peut alors être représentée dans un plan. L'exemple le plus simple d'un tel diagramme représenté fig. I.2 correspond au système Ge-Si ; les lignes en traits pleins représentent les données expérimentales [69], tandis que les lignes en pointillé représentent les résultats de calculs thermodynamiques [70]. L correspond au domaine d'existence de la phase liquide, S à celui de la phase solide. Dans la région du diagramme comprise entre les courbes X et Y les deux phases peuvent coexister en équilibre.

La nature des phases qui apparaissent dans un système dépend de la température et de la composition. Dans

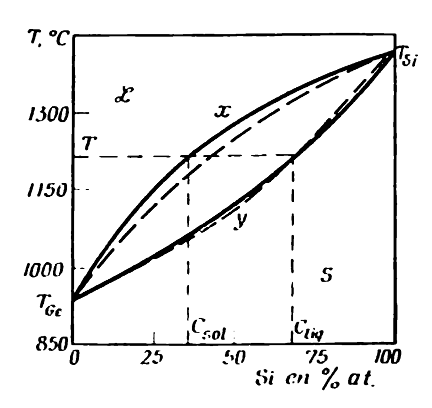


Fig. I.2

le système Ge-Si n'existent que deux phases: une phase liquide et une phase solide. La courbe $T_{Ge}XT_{Si}$ marque la limite supérieure de l'existence de la phase solide en fonction de la température, et la courbe $T_{Ge}YT_{Si}$ en marque la limite inférieure. La région du diagramme comprise entre ces deux courbes correspond aux compositions et aux températures dans lesquelles les deux phases coexistent (le matériau cristallin et le liquide). Pour que ces phases coexistent en équilibre, elles doivent tout d'abord se trouver à une seule et même température *T*. Une fois que la température est fixée, les phases solide et liquide du système Ge-Si ne peuvent être en équilibre que lorsque leurs compositions sont comprises entre les points C_{sol} et C_{liq}.

Les alliages Ge-Si ont été étudiés par les procédés radiocristallographique et d'analyse thermique, et leurs propriétés électriques ont été également déterminées. L'obtention et l'étude de lingots répondant à un état d'équilibre sont rendues difficiles par la tendance marquée que manifeste ce système à la liquation. Les lingots de ces alliages pouvaient être rendus plus homogènes

en les soumettant à des recuits de longue durée, atteignant parfois plusieurs mois [69]. Les études expérimentales ont montré que le germanium et le silicium sont miscibles en toutes proportions aussi bien à l'état liquide qu'à l'état solide, et que le paramètre du réseau cristallin des solutions solides varie presque linéairement en fonction de la composition [71] (tabl. I.2).

Tableau I.2

Variation du paramètre de réseau *a* des alliages Ge-Si en fonction de la teneur en Si

Teneur en Si dans les alliages Ge-Si, % at.	0	12,6	15,0	44,3	57,5	75,7	85,8	87,4	100
Paramètre de réseau, Å	5,657	5,626	5,620	5,549	5,518	5,473	5,461	5,454	5,434

Le calcul théorique des courbes liquidus et solidus, qui sont représentées en pointillé fig. I.2, a été effectué en admettant que les solutions solides formées sont des solutions idéales, c'est-à-dire que les atomes de Ge et de Si y sont équivalents [70]. Donc tout nœud du réseau cristallin peut être occupé par un atome de l'un ou de l'autre élément, et par conséquent la probabilité de trouver dans un site donné un atome d'une espèce donnée ne dépend que de la composition de l'alliage. Les solutions solides où les atomes des constituants se substituent sans aucune restriction l'un à l'autre sont appelées solutions solides de substitution. Une telle situation ne se réalise rigoureusement que dans le cas de solutions très diluées; en fait puisque la répartition sur les sites du réseau d'atomes d'une espèce ne peut être absolument indépendante de l'occupation de ces mêmes sites par les atomes de l'autre espèce, on observe généralement une régularité dans l'alternance des deux sortes d'atomes, et la solution solide est dite ordonnée.

Les données factuelles concernant les diagrammes de phases de nombreux systèmes du Ge avec d'autres éléments, dont on dispose aujourd'hui, ont été systématisées dans [7, 65, 72] ; les données concernant l'activité chimique du germanium et les produits qu'il forme par réaction avec différents corps simples sont rassemblées dans [73].

Disposant des diagrammes de phase on peut établir des corrélations quantitatives entre les phases en présence.

Lorsqu'un état d'équilibre d'un système hétérogène vient à varier, il se produit un transfert de matière d'une phase à une autre (par exemple, de la phase liquide vers la phase vapeur, de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique, etc.). Les transferts de matière d'une phase à une autre se manifestant lorsqu'on modifie l'état d'un système donné, correspondent à ce qu'il est convenu d'appeler des transformations de phase. On distingue les transformations de phase de premier et de second ordre, selon que ce sont les dérivées premières ou secondes du potentiel thermodynamique de la phase initiale qui deviennent discontinues lors de sa transformation [74].

Lors d'une transformation de phase de premier ordre, la densité et les différentes fonctions thermodynamiques (énergie, énergie libre, entropie, enthalpie, etc.) varient brusquement au point de transformation, ce qui signifie que ces transformations se caractérisent par un effet thermique non nul, dont l'intensité (à T et P constants) est égale à la variation d'enthalpie ΔH. Parmi les transformations de phase de premier ordre on trouve : tous les changements de l'état d'agrégation, les transformations allotropiques, etc.

Lors des transformations de phase de second ordre, la densité et les fonctions thermodynamiques ne subissent aucune discontinuité, tandis que les dérivées de ces fonctions par rapport à différents paramètres présentent une discontinuité au point de transformation. Autrement dit, les dérivées secondes du potentiel ther-

modynamique deviennent discontinues lors des transformations de second ordre. La continuité des fonctions thermodynamiques a pour conséquence que la chaleur de transformation est identiquement nulle. Au nombre des transformations de second ordre figurent les transitions d'un état ferromagnétique à un état paramagnétique (en l'absence de champ magnétique externe); la transition de l'hélium liquide ordinaire à un état superfluide; les transformations spontanées de la symétrie des corps cristallins accompagnant l'apparition d'un arrangement ordonné des atomes d'un alliage binaire; les transitions de l'état de conduction électrique normale à un état supraconducteur, etc.

La thermodynamique ne considère que les transformations de phase qui s'effectuent dans les conditions de l'équilibre entre les phases. La thermodynamique fournit également une interprétation satisfaisante des transformations de second ordre [75]. La théorie statistique des transformations de phase est à l'heure actuelle moins bien développée, quoique des succès importants dans cette voie aient été enregistrés [76].

Les solutions solides et leurs domaines d'homogénéité

On désigne sous le terme de solutions solides les phases solides d'alliages dont on peut faire varier les concentrations relatives des constituants sans porter atteinte à leur homogénéité. On distingue les solutions solides de substitution, d'insertion, et les solutions solides lacunaires.

Dans une solution solide de substitution les atomes du solvant *A* sont remplacés dans les nœuds de son réseau par des atomes du soluté *B*. Etant donné qu'un arrangement ordonné des atomes *B* dans le réseau du solvant répond à une énergie plus petite que dans le cas d'une répartition désordonnée de ces atomes, une tendance à un arrangement ordonné doit se manifester dans les solutions solides. Cependant, puisqu'un arrangement ordonné

des atomes B correspond à une entropie plus petite que dans le cas d'une distribution aléatoire, une élévation de la température de l'alliage doit s'accompagner de la destruction de l'ordre établi.

Dans les solutions solides d'insertion les atomes du soluté se répartissent dans les sites interstitiels du réseau du solvant. Le solvant peut être soit un corps simple, soit un corps composé. L'insertion d'atomes étrangers dans les sites interstitiels d'un réseau provoque une augmentation de l'énergie du réseau, et ceci limite la solubilité. Les solutions solides d'insertion n'apparaissent que lorsque les atomes du soluté sont beaucoup plus petits que les atomes du solvant.

Les solutions solides lacunaires ne concernent que les composés chimiques, puisque la dissolution du constituant A dans un composé tel que A_xB_y ne peut s'effectuer qu'en créant des lacunes dans le sous-réseau B.

Pour établir les facteurs déterminant les limites de solubilité dans les solutions solides, considérons un exemple particulièrement simple, celui d'un système binaire. Pour qu'une suite continue de solutions solides puisse apparaître (miscibilité mutuelle complète des deux constituants) les conditions suivantes doivent être remplies :

les structures cristallines du solvant et du soluté doivent être identiques ;

la différence des rayons atomiques des atomes des deux constituants doit être inférieure à 15 % environ ;

aucune nouvelle phase ne doit pouvoir se former dans le système, car son apparition impose une limite à la solubilité mutuelle des constituants.

Le système Ge-Si satisfait à toutes ces conditions et forme donc une suite continue de solutions solides.

Lorsqu'on fond ensemble plusieurs constituants d'espèces différentes, les diagrammes de phase correspondants se distinguent fortement du diagramme Ge-Si. Bien qu'à l'état liquide les constituants sont parfaitement misci-

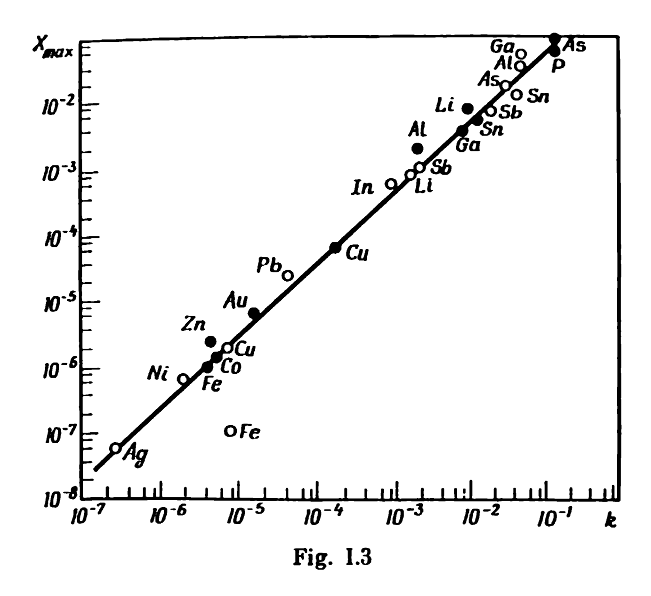


Fig. I.3

bles, la miscibilité à l'état solide peut être faible ou même inexistante, ce qui donne lieu à l'apparition d'eutectiques *. Le germanium forme avec la majorité des corps simples (à l'exclusion du Si) des alliages du type eutectique [7, 65, 72, 77].

Les métaux alcalins et alcalino-terreux, ainsi que le magnésium forment avec le germanium des composés chimiques. On trouvera dans [65] les diagrammes de phase des systèmes Ag-Ge, Ni-Ge, In-Ge et Mg-Ge, et dans [77] les diagrammes de phase des systèmes Sb-Ge, In-Ge, Cu-Ge.

---

* Cependant, pour certains alliages dont les constituants sont partiellement miscibles, le diagramme de phase présente non pas un point eutectique, mais un point péritectique, et comporte des régions étendues à deux phases. Une variation de température provoque dans ce cas la transformation d'une phase initiale en deux phases nouvelles [77, 81].

La solubilité maximum de nombreux éléments dans le germanium et le silicium est liée à la valeur du coefficient de ségrégation $k = \frac{X_S}{X_L}$ (X_S et X_L étant les concentrations des impuretés dans la phase solide et dans la phase liquide) par la relation simple $X_{max} = 0{,}1\ k$; la fig. I.3 représente la relation entre les valeurs de la solubilité maximum de différents éléments dans le germanium solide (cercles non hachurés) et dans le silicium solide (cercles hachurés) et les valeurs correspondantes du coefficient de ségrégation [72].

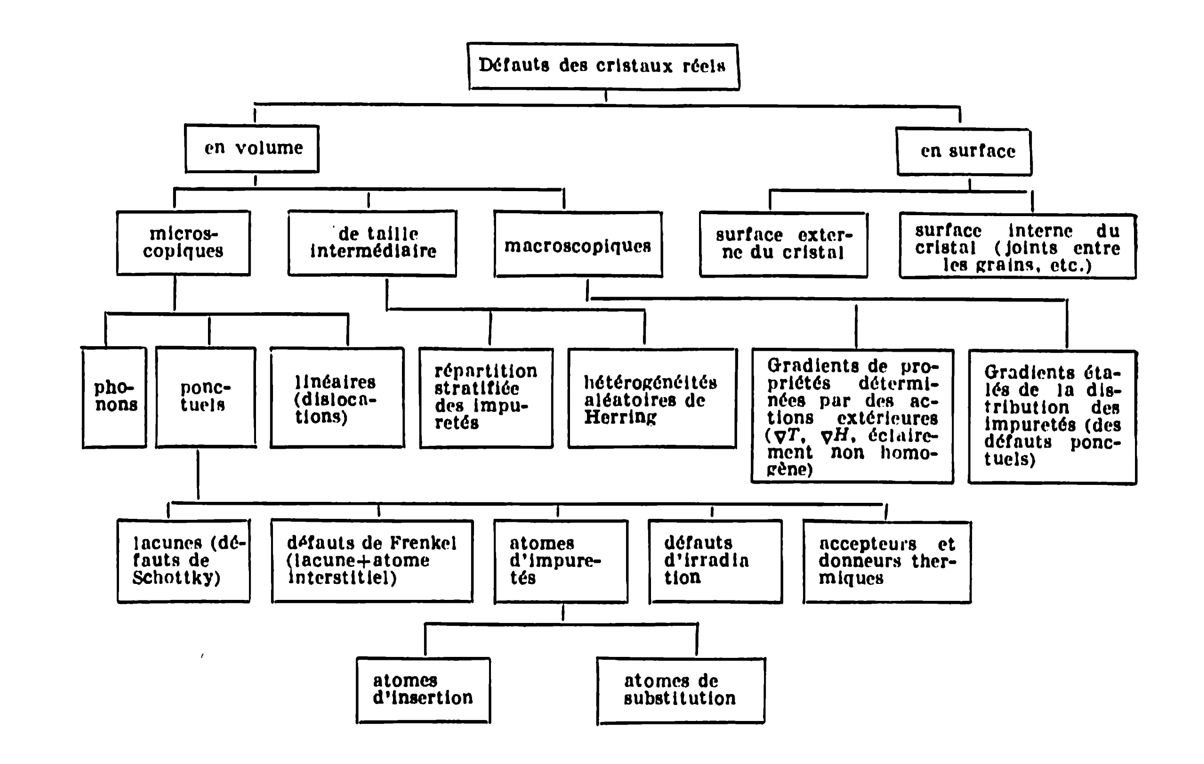
Ces données montrent que le germanium, qui se caractérise par ses liaisons covalentes de directions fixes, dissout fort peu les métaux, tandis que les métaux présentant des liaisons chimiques non orientées et non saturées dissolvent fort bien le germanium [69, 73, 78-84].

I.3. Les défauts du réseau cristallin

Classification des défauts des réseaux cristallins

Pour établir la théorie des processus les plus divers dont les cristaux sont le siège, on est amené à postuler que les cristaux sont parfaits (caractérisés par l'existence d'un ordre à courte et à grande distance). Cependant les cristaux réels comportent toujours des imperfections de composition et de leur structure cristalline. En remarquant d'autre part que nombre de propriétés des cristaux (par exemple, la résistance mécanique, la conductivité électrique, les effets photoélectriques, etc.) dépendent dans une large mesure de la nature et de la concentration des imperfections, l'étude de celles-ci s'impose tout naturellement.

Le tableau I.3 présente un schéma de classification des imperfections selon leurs dimensions et leur nature.


Défauts des cristaux réels
en volume
en surface
microscopiques
de taille intermédiaire
macroscopiques
surface externe du cristal
surface interne du cristal (joints entre les grains, etc.)
phonons
ponctuels
linéaires (dislocations)
répartition stratifiée des impuretés
hétérogénéités aléatoires de Herring
Gradients de propriétés déterminées par des actions extérieures (∇T, ∇H, éclairement non homogène)
Gradients étalés de la distribution des impuretés (des défauts ponctuels)
lacunes (défauts de Schottky)
défauts de Frenkel (lacune+atome interstitiel)
atomes d'impuretés
défauts d'irradiation
accepteurs et donneurs thermiques
atomes d'insertion
atomes de substitution

Les imperfections microscopiques comportent différents défauts de dimensions atomiques : les lacunes (manque d'atome) ; les atomes déplacés de leur position d'équilibre ; les atomes d'impuretés.

Les imperfections macroscopiques de dimensions relativement grandes : inclusions d'une phase étrangère, fissures, alignements de défauts de réseau, répartition fortement inhomogène des impuretés de dopage, etc.

Parmi les imperfections dont les dimensions sont intermédiaires entre les deux catégories ci-dessus, on classe généralement une répartition stratifiée des impuretés de dopage (dont le pas peut être compris entre 10 et 300 microns selon les conditions de la croissance des cristaux) [86], différentes hétérogénéités de Herring réparties d'une façon aléatoire et dont les dimensions, tout en étant notablement plus grandes que les longueurs de trajets caractéristiques du cristal considéré, sont beaucoup plus petites que ses dimensions [87].

Les écarts à la stœchiométrie caractérisent les défauts de composition des composés semiconducteurs. Cette notion n'a donc pas de sens pour les semiconducteurs élémentaires.

Les principaux défauts que l'on trouve dans les semiconducteurs élémentaires et dans les composés stœchiométriques sont : les vibrations thermiques du réseau, les défauts ponctuels, les défauts linéaires ou dislocations et les défauts de surface.

Les vibrations thermiques de réseau

Les particules (atomes ou ions) occupant les nœuds d'un réseau cristallin oscillent autour de leur position d'équilibre ; l'amplitude de ces oscillations est généralement égale à 5-7 % de la distance interatomique à l'équilibre. Le déplacement u des atomes de leurs positions d'équilibre peut être décrit en fonction du temps t à l'aide de l'équation différentielle bien connue (corres-

pondant au cas d'une force quasi élastique $f = -\alpha u$)

$$m \cdot \frac{d^2u}{dt^2} = -\alpha u$$

dont les solutions sont de la forme

$$u = A_0 \cos \omega t = A_0 \cos \sqrt{\frac{\alpha}{m}} \cdot t,$$

où $\omega = \sqrt{\frac{\alpha}{m}}$ est la fréquence angulaire des oscillations qu'effectue un atome donné dans l'entourage d'autres atomes, qui en toute première approximation, sont considérés comme immobiles; m est la masse de l'atome. Dans certains cas on utilise la grandeur $\nu = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\alpha}{m}}$ que l'on désigne sous le nom de fréquence d'Einstein.

Les estimations montrent que la fréquence de ces vibrations atteint 10^{13} Hz.

Si on rejette l'hypothèse simple concernant l'immobilité des atomes entourant l'atome oscillant considéré, la description des déplacements des atomes devient notablement plus compliquée, puisque dans ce cas on doit procéder à une analyse d'oscillations composées faisant intervenir un très grand nombre de fréquences différentes (la gamme de ces fréquences s'étend de la valeur donnée ci-dessus jusqu'à la valeur de la fréquence fondamentale des vibrations acoustiques d'un corps solide de dimensions données).

Les calculs deviennent encore plus ardus lorsqu'il est nécessaire de tenir compte de l'anisotropie du cristal, puisqu'alors les forces d'interaction entre les atomes sont également anisotropes.

De même que l'énergie des ondes électromagnétiques, l'énergie des vibrations thermiques des atomes (ou des ions) est quantifiée. Le quantum d'énergie d'une onde acoustique a reçu le nom de phonon ($E = h\nu$). Les phonons étant des quasi-particules, se distinguent des vraies parti-

cules (électrons, protons, etc.) par ce qu'ils ne peuvent apparaître et subsister que dans un milieu matériel (où ils se comportent comme des porteurs élémentaires de mouvement) et n'existent pas dans le vide.

Les phonons qui se propagent dans un cristal sont diffusés par les défauts de structure, ainsi que par les autres phonons. Les vibrations thermiques des atomes perturbant la périodicité rigoureuse du réseau cristallin, constituent un des principaux mécanismes de diffusion des porteurs de charge dans les cristaux semiconducteurs (diffusion de réseau).

Les défauts ponctuels

Les lacunes (ou défauts de Schottky) sont des nœuds du réseau où manquent des atomes. Les lacunes se forment surtout à la surface des cristaux et de là, grâce aux déplacements successifs des atomes, diffusent à l'intérieur du cristal. On trouve des lacunes dans n'importe quel cristal. Dans les cristaux ioniques on distingue généralement les lacunes cationiques portant le signe « + » et les lacunes anioniques portant le signe « — » [88].

A toute température la concentration des lacunes en état d'équilibre est donnée par l'expression suivante:

$$N_V \sim \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right),$$

où Q est l'énergie de formation d'une lacune ($\approx$ 1 eV). L'énergie de formation d'une lacune est égale à l'énergie de sublimation d'un atome (à condition de ne pas tenir compte de l'énergie de déformation de la région du cristal entourant la lacune). C'est pourquoi la valeur de N_V est approximativement égale à la concentration de la vapeur saturée (à la même température).

On peut assimiler les lacunes aux impuretés et considérer alors qu'elles forment une sorte de « solution solide de substitution ». Dans le cas où la concentration

des lacunes serait notablement plus grande que la concentration à l'équilibre (le cristal est alors sursaturé de lacunes) l'excès de lacunes peut coaguler et donner naissance à des microcavernes et à des pores dans le corps du cristal.

Différents chercheurs estimaient que la conversion thermique du type de conductivité et la variation d'autres propriétés du germanium résultant de son traitement thermique (effectuée dans des conditions qui excluaient la pollution du cristal par les atomes de cuivre) pouvaient être attribuées aux défauts ponctuels du réseau cristallin, i.e. lacunes [89, 90], ou aux défauts de Frenkel (lacune + + atome interstitiel) [91, 92]. Selon les données expérimentales de [89] le coefficient de diffusion des lacunes dans le germanium est déterminé par l'équation :

$$D_V = 87 \exp - \left(\frac{28\,000}{RT}\right) \text{ cm}^2/\text{s}$$

(à 800 °C, par exemple, $D_V = 2{,}5 \cdot 10^{-4}$ cm²/s).

L'étude de l'influence exercée par les traitements thermiques (entre 400 et 550 °C) sur la durée de vie τ des porteurs minoritaires dans le Ge a permis d'établir [93] que la diminution de τ se manifestant lorsqu'on augmentait la température ou la durée des traitements thermiques devait être attribuée à l'apparition de défauts jouant le rôle de centres de recombinaison, qui, tout en réduisant τ, ne modifiaient pas la résistivité ρ des cristaux. Comme les défauts qui se forment dans le Ge lors des traitements thermiques à des températures plus élevées affectent notablement la résistivité, la nature des défauts thermiques apparaissant aux basses températures et se comportant comme centres de recombinaison doit être différente de celle des premiers. Dans [94] on a procédé à une estimation de la concentration à l'équilibre des lacunes formées dans le Ge ainsi que de l'énergie de leur formation. La question de la formation d'amas de lacunes dans des cristaux de Ge ne comportant pas de dislocations

a été traitée dans [95]. Une étude de la précipitation du Ni et du Cu de leurs solutions solides sursaturées dans le Ge [96] a montré que les lacunes qui se forment lorsque les atomes de Ni et de Cu passent dans les sites interstitiels se comportent comme des accepteurs ayant une énergie d'activation égale à $\mathcal{E}_v + 0{,}02$ eV. On a également constaté que la grande concentration de lacunes formées par suite de la précipitation des impuretés Ni et Cu, occupant initialement les nœuds du réseau du Ge, facilite grandement l'incorporation d'autres impuretés. Les auteurs de [97] ont confirmé la position du niveau des lacunes $\mathcal{E}_v + 0{,}02$ eV dans la bande interdite du Ge.

Une estimation de la concentration à l'équilibre des lacunes dans le Ge à proximité du point de fusion a été faite dans [98].

Par suite de l'interaction de leurs charges effectives les défauts ponctuels peuvent s'assembler en paires ou en groupements plus importants (clusters). Une déformation élastique du réseau peut dans certaines conditions favoriser la formation de complexes de défauts.

Dans les cristaux de Ge et de Si les défauts tels que les dilacunes dont l'énergie de liaison est $\approx 1{,}3$ eV [99] sont assez courants [100]. Les groupes de trois lacunes situées dans un même plan sont instables dans les réseaux cubiques à faces centrées [101]. Un groupement de quatre lacunes ayant la forme d'un tétraèdre, au centre duquel on trouve un site interstitiel, est énergétiquement plus favorable, que le groupement précédent.

On a décelé au microscope électronique des conglomérats de lacunes d'un diamètre de 200 Å environ dans des cristaux de Ge qui, après chauffage à 780 °C, ont été trempés dans l'eau [102].

Dans [99] il a été montré que les défauts ponctuels à propriétés d'accepteurs que l'on décèle dans les cristaux de Ge soumis à une trempe peuvent être recuits en quelques minutes en portant les cristaux à $T \approx 350$ °C, tandis que l'élimination des centres accepteurs qui ap-

paraissent par déformation plastique des cristaux, exige un recuit de 1 heure à $T \approx 700$ °C [94, 103].

En admettant que l'on puisse dans les deux cas assimiler les centres accepteurs à des défauts ponctuels du réseau (lacunes) et en comparant les conditions de recuit, on arrive à la conclusion que dans les cristaux soumis à une déformation plastique (et renfermant un nombre important de niveaux-pièges) les lacunes parcourent, avant d'atteindre un site d'annihilation, un trajet beaucoup plus long ($\approx 10^{-2}$ cm) que dans les cristaux trempés ($\approx 10^{-4}$ cm). Cette difficulté d'interprétation a été levée [104-106] en posant que les défauts introduits par la déformation plastique du Ge sont de nature différente de celle des défauts apparaissant dans les cristaux trempés; dans les cristaux trempés il se forme surtout des monolacunes, et dans les cristaux déformés des bilacunes (paires de lacunes). La vitesse de diffusion des bilacunes est notablement plus petite que celle des monolacunes.

Nous ne disposons pas encore d'estimations théoriques sûres des énergies de formation des défauts ponctuels dans les semiconducteurs. Il est en effet inadmissible de fonder ces évaluations sur les valeurs des énergies de sublimation des cristaux correspondants (bien que ce procédé puisse être justifié dans le cas des cristaux ioniques). Les procédés expérimentaux de détermination des énergies de formation des défauts ponctuels sont fondés sur les études de l'autodiffusion, du frottement interne, de la conductivité électrique et d'autres phénomènes physiques.

Caractéristiques énergétiques des défauts ponctuels

Monolacunes :	
énergie de formation	$\approx 1,9$ eV [110]
énergie de migration	≈ 1 eV [113]; $\leqslant 0,3$ eV [114, 115]
niveau accepteur	$\mathscr{E}_v + 0,02$ eV [107]
Bilacunes :	
énergie de formation	$\approx 2,75$ eV [107]
énergie de liaison	$\approx 1,25$ eV [107, 116]
énergie de migration	$\approx 1,75$ eV [107]
niveau accepteur	$\mathscr{E}_v + 0,1$ eV [107]

nterstitiels :

énergie de formation	≈2,25 eV [107]
énergie de migration	≈0,75 eV [107]
niveaux donneurs	$\mathscr{E}_v+0{,}225$ et $\mathscr{E}_v+0{,}55$ eV [107]

Il est bien connu qu'une partie d'accepteurs apparaissant dans le germanium trempé, ne disparaît pas par recuit à T = 350 °C. Ce fait peut être dû à ce qu'une part importante de ces accepteurs est constituée par des bilacunes [108] ou bien encore que ces bilacunes se forment lors du recuit. Cette deuxième interprétation est plus vraisemblable, puisque ce processus conduit à un gain d'énergie de l'ordre de ≈1 eV.

La notion de bilacunes ou de l'association de deux interstitiels a été utilisée dans [109] pour interpréter différents processus se manifestant dans les cristaux de germanium déformés. Dans cette même étude on établit une comparaison entre les particularités de la formation des défauts ponctuels dans le germanium, lors de sa déformation plastique, d'une trempe ou de son irradiation par des électrons rapides.

L'étude [110] de cristaux de Ge de haute pureté, avec une concentration résiduelle de cuivre $N_{Cu} < 10^{13}$ cm^{-3} et comportant différentes densités de dislocations : $5\cdot10^3 \leqslant N_D \leqslant 10^5$ cm^{-2}, qui ont été trempés à T = 700-830 °C à une vitesse ≈ 800 °C/s, a permis d'évaluer à ≈ 1,9 eV l'énergie de formation des lacunes ; la concentration des lacunes s'exprime par l'équation

$$N_V(T) = 1{,}85\cdot10^{23}\exp\left(-\frac{1{,}9\ \text{eV}}{kT}\right)\ \text{cm}^{-3};$$

la variation thermique de leur coefficient de diffusion est

$$D_V(T) = 2\exp\left(-\frac{1{,}2\ \text{eV}}{kT}\right)\ \text{cm}^2/\text{s}.$$

Dans [111] on a déterminé sur des cristaux de Ge non disloqués l'influence exercée par les défauts de trempe sur la conductivité électrique, la durée de vie des porteurs

minoritaires et l'effet de la traversée anomale des cristaux par les rayons X. Une analyse des données factuelles fournies par [111] a montré que pour l'essentiel la variation des propriétés électriques et de la perfection du réseau cristallin des cristaux de Ge soumis à un traitement thermique à haute température dans des conditions non contaminantes (utilisation de revêtements, « getters ») pouvait être attribuée à l'apparition de défauts de structure de l'espèce des lacunes. Pour tirer des conclusions plus concrètes il aurait fallu disposer de données permettant de préciser si l'on a affaire à des monolacunes, des bilacunes ou des associations de lacunes avec des atomes d'impuretés. Ce problème a été partiellement élucidé dans [112], qui rapporte les résultats d'une étude de l'influence qu'exercent sur les propriétés électriques les traitements thermiques effectués dans des conditions excluant toute éventualité de contamination des cristaux de Ge de très haute pureté par le Cu. On y a établi pour la première fois l'identité du spectre énergétique, de la cinétique de formation et des particularités du recuit des défauts de réseau introduits dans les cristaux par traitements thermiques (provoquant une conversion du type de conductivité $n \to p$) ou par irradiation par rayons γ [114, 117]. Une analyse des résultats obtenus dans [112], [114] et [117] a permis de tirer des conclusions importantes, notamment:

1. La conversion $n \to p$ dans les cristaux de germanium se produisant aux étapes initiales du traitement thermique (à des températures relativement basses et au bout d'un temps court) est due à la formation d'associations du type lacune-donneur du groupe V (que l'on désigne par le symbole VD), l'énergie d'activation à ce stade du processus d'association ($\approx$ 2,2 eV) étant la somme de deux énergies: énergie de formation des lacunes ($\approx$ 2,0 eV) + énergie de leur migration ($\approx$ 0,2 eV). La « guérison » des complexes VD s'effectue vers 300 °C.

2. Lorsque la concentration des lacunes libres V est importante (aux températures élevées et après une longue

durée du chauffage à ces températures), il se forme des complexes du type VDV ou VVD, qui peuvent migrer vers des zones d'élimination (sinks), en extrayant du réseau les impuretés donneurs, ce qui doit provoquer une variation irréversible des propriétés des cristaux.

3. Lorsque $T > 700$ °C les bilacunes peuvent apparaître sans l'aide des donneurs, l'énergie d'activation atteignant alors $\approx 3{,}1$ eV.

4. Une bilacune libre crée dans la bande interdite, les niveaux $\mathscr{E}_v + 0{,}09$ eV et $\mathscr{E}_v + 0{,}007$ eV, qui se confondent avec les niveaux énergétiques d'une lacune associée à un donneur. La « guérison » des bilacunes libres assurée par recuit à 450-550 °C exige une énergie d'activation $\approx 1{,}3$ eV et consiste en une dissociation en monolacunes qui, elles, migrent vers les zones d'annihilation.

Lorsque la concentration des défauts ponctuels dans le réseau cristallin est importante on peut s'attendre à ce que sa densité ρ vienne à varier. A l'aide d'un procédé décrit dans [118, 119], on a déterminé la variation de la densité résultant d'un traitement consistant en une trempe rapide (1000 °C/s) [120]. Selon les propriétés physico-chimiques des cristaux, de leur type de conductivité et du caractère des traitements thermiques qu'on leur fait subir, on peut observer soit une diminution, soit une augmentation de leur densité. La diminution de densité $\left(\frac{\Delta\rho}{\rho_0} < 0\right)$ que l'on observe dans Ge et Si (de type n) est attribuée à la formation de lacunes (ou d'associations de lacunes) dans l'intérieur des cristaux trempés [120]. Une augmentation de densité $\left(\frac{\Delta\rho}{\rho_0} > 0\right)$ dans les cristaux de Si de type p est due à l'apparition d'atomes interstitiels (ou de leurs associations). On a montré également que dans le cas du Ge et du Si de type n, une forte augmentation de la concentration de l'impureté de dopage s'accompagne d'une forte augmentation de la concentration des défauts thermiques.

Il n'est pas aisé de répondre d'une manière générale si la création de lacunes à l'intérieur d'un cristal doit provoquer une dilatation ou une compression du réseau cristallin, puisque le résultat de tout calcul doit dépendre de la nature des liaisons chimiques, du rapport des rayons des particules qui doivent être éloignées du réseau et de celles qui y restent, ainsi que d'autres facteurs. Ainsi, par exemple, dans les composés binaires à liaison covalente-métallique-ionique, au cas où le rayon des particules qui restent dans le réseau est très grand vis-à-vis de celui des particules qui quittent le réseau (par exemple, départ de l'azote du réseau du nitrure de zirconium), le paramètre de réseau ne varie pratiquement pas (dans le cas du nitrure de zirconium le paramètre de réseau reste constant à $2 \cdot 10^{-3}$ kX près, même lorsque le réseau perd jusqu'à 40 % de ses atomes d'azote [121]). Lorsque la différence des rayons des particules formant le réseau est moins grande, ce qui est le cas du carbure de tantale, le départ de 40 % du nombre d'atomes de carbone donnera lieu à une importante compression du réseau et à une augmentation de la densité du cristal (malgré la présence d'une forte concentration de lacunes de carbone) [122]. L'évacuation des atomes des sites réguliers du réseau d'un corps simple, le germanium de type n par exemple [120], doit donner lieu à un affaiblissement non compensé des liaisons interatomiques, ce qui entraîne un « gonflement » du réseau et donc une diminution de la densité du cristal.

La création de lacunes dans les cristaux covalents, de Ge par exemple, fait apparaître des liaisons covalentes non saturées, qui cherchent à accaparer des électrons provenant soit de la bande de valence du cristal, soit des atomes d'impuretés. De ce fait les lacunes dans le Ge et les cristaux analogues se comportent comme des accepteurs [96, 107].

Dans les semiconducteurs ioniques la création d'une lacune cationique fait apparaître auprès des ions négatifs

avoisinants un excès de charge positive, d'où tendance à capter les électrons de la bande de valence et d'autres niveaux occupés; ces lacunes se comportent donc comme des accepteurs.

La création d'une lacune anionique fait apparaître auprès des ions avoisinants un excès de charge négative, ce qui fera passer les électrons dans la bande de conduction ou sur des niveaux vides; les lacunes anioniques sont donc des centres donneurs.

On doit noter que certaines lacunes peuvent être ionisées plusieurs fois (par exemple les lacunes d'oxygène dans BaO, $T < 1500\ K$, portent deux charges [123]).

Les défauts de Frenkel

La combinaison d'une lacune et d'un interstitiel, qui se forme lorsqu'un atome passe d'un site régulier dans un site interstitiel, est désignée sous le nom de défauts de Frenkel [124]. L'énergie de formation des défauts de Frenkel est approximativement égale à la somme des énergies de formation des lacunes et des interstitiels.

La concentration minimum de défauts ponctuels pouvant exister dans un cristal correspond à une température T voisine du zéro absolu. A mesure que la température s'élève, l'amplitude des vibrations thermiques des atomes occupant les sites réguliers du réseau augmente, et certains atomes passent des sites réguliers dans des sites interstitiels (laissant derrière eux des lacunes). Puisqu'à toute température différente de zéro ($T \neq 0$) le réseau comporte une certaine concentration (répondant à l'équilibre à la température considérée) de défauts ponctuels, on désigne souvent les lacunes et les atomes interstitiels sous le nom de défauts thermiques. Cependant ces défauts peuvent apparaître dans le réseau d'un cristal également sous l'influence de différentes actions externes, susceptibles de modifier son énergie (irradiations, contraintes mécaniques ou électriques, etc.).

Les atomes d'impuretés

Les atomes d'impuretés incorporés dans le réseau cristallin constituent également des défauts de structure. Selon qu'ils occupent dans le réseau des sites interstitiels ou des sites réguliers où ils se substituent aux atomes du cristal traité, on les appelle des atomes d'insertion ou des atomes de substitution.

Les atomes occupant des sites interstitiels ne sont pas toujours des atomes étrangers. Dans le cas particulier des défauts de Frenkel les atomes interstitiels sont des atomes formant le réseau du cristal, qui ont quitté leurs sites réguliers. L'incorporation des atomes d'impuretés dans les sites interstitiels s'accompagne d'un accroissement de l'énergie du cristal (puisqu'apparaissent alors d'importantes forces de répulsion entre l'interstitiel et ses plus proches voisins). L'énergie d'insertion dépend donc de la nature des liaisons chimiques et du type du réseau cristallin; dans les réseaux à empilement compact, des métaux par exemple, cette énergie est comprise entre 3 et 5 eV, tandis que dans les réseaux moins compacts, comme celui du Ge, l'énergie d'insertion est notablement plus petite $\approx 2{,}25$ eV. A l'équilibre le nombre n_I d'atomes pouvant être incorporés dans les sites interstitiels d'un cristal de volume donné et comportant N sites réguliers est donné par l'expression suivante:

$$n_I = c \cdot N e^{-\frac{\mathscr{E}_I}{kT}},$$

où $\mathscr{E}_I$ est l'énergie d'insertion, c un coefficient caractérisant le nombre de sites interstitiels équivalents correspondant à un atome du réseau.

Puisque l'énergie d'insertion $\mathscr{E}_I$ est grande vis-à-vis de l'énergie de formation des lacunes $\mathscr{E}_V$, la probabilité d'insertion des atomes propres du réseau dans les sites interstitiels est notablement plus petite que la probabilité de formation de lacunes.

Les atomes interstitiels se comportent le plus souvent comme des donneurs, dont l'énergie d'ionisation $\Delta\mathscr{E}_1$ peut être évaluée à l'aide de la formule (établie pour les centres hydrogénoïdes): $\Delta\mathscr{E}_1 = \frac{13,5}{\varkappa^2}\frac{m^*}{m_0}$ eV, $\varkappa$ étant la constante diélectrique du cristal. Dans certains cas les atomes interstitiels peuvent subir plusieurs ionisations successives (par exemple, les atomes de Cu électriquement actifs dans le Ge) [125].

Les atomes de substitution apparaissent dans le réseau lorsqu'on remplace les atomes du cristal par des atomes d'impureté incorporés par les procédés métallurgiques usuels (par cristallisation d'un bain fondu) [126]. Le procédé de dopage par transmutation des atomes du cristal [127] occupant les nœuds du réseau en atomes d'impureté présente l'avantage de ne nécessiter ni mise en fusion, ni même traitement thermique (indispensable pour effectuer un dopage par diffusion). L'irradiation du Ge par des neutrons lents permet, par exemple, de transmuter un certain nombre d'atomes de Ge, d'une part, en atomes de Ga, conférant au Ge une conductivité de type p, et d'autre part, en atomes de As et de Se (qui se comportent comme des donneurs dans le Ge), tout cela selon les réactions suivantes [128]:

$$30,4\%\ {}^{70}\mathrm{Ge}\,(n\gamma)\,{}^{71}\mathrm{Ge} \xrightarrow[K]{12\ \text{jours}} {}^{71}\mathrm{Ga};$$

$$9,8\%\ {}^{74}\mathrm{Ge}\,(n\gamma)\,{}^{75}\mathrm{Ge} \xrightarrow[\beta]{82\ \text{min}} {}^{75}\mathrm{As};$$

$$1,2\%\ {}^{76}\mathrm{Ge}\,(n\gamma)\,{}^{77}\mathrm{Ge} \xrightarrow[\beta]{12\ \text{h}} {}^{77}\mathrm{As} \xrightarrow[\beta]{38,8\ \text{h}} {}^{77}\mathrm{Se}.$$

Les éléments des groupes III (s^2p^1) et V (s^2p^3) se comportent dans le Ge comme des centres de faibles énergies d'ionisation, de type accepteur pour les premiers et de type donneur pour les seconds [11, 129]. Les accepteurs les plus usuels dans le Ge sont les éléments du groupe III: B [129-131], Al [129], Ga [129, 132], In (129, 133-135],

Tl [142, 143]; les éléments donneurs du groupe V sont : P [113, 129], As [113, 129, 131, 132, 136], Sb [129, 132, 135, 137-141], Bi [143, 144].

Le Li [141, 145-147], bien qu'appartenant au groupe I du système périodique, se comporte dans le Ge de la même manière que les éléments du groupe V, donc comme un donneur à faible énergie d'ionisation.

Les éléments du groupe I (ayant une configuration électronique s^1) : Ag [137, 148-150], Au [151-160], Cu [103, 153, 154, 161-181], forment dans le Ge des centres électriquement actifs à plusieurs niveaux énergétiques.

Les éléments du groupe II (configuration électronique s^2): Be [182-186], Zn [168, 176, 187, 188], Cd [189], Hg [190, 191] sont des impuretés de substitution et font apparaître dans la bande interdite du Ge deux niveaux accepteurs chacun. On notera que les impuretés du sous-groupe II_b (Zn, Cd, Hg) créent chacun deux niveaux dont la différence des énergies d'ionisation et leurs positions par rapport au bord supérieur de la bande de valence augmentent progressivement lorsqu'on passe du Zn au Hg (tabl. I.4).

Tableau I.4

Energie d'ionisation (en eV) des niveaux accepteurs dans le Ge [185, 190]

sous-groupe II_a	sous-groupe II_b		
Be	Zn	Cd	Hg
0,026 0,065	0,032 0,09	0,052 0,16	0,087 0,23

L'énergie d'ionisation des niveaux du Be (sous-groupe II_a) est plus petite que celle des niveaux des éléments du sous-groupe II_b, tandis que les autres éléments du sous-groupe II_a (Mg [192, 193], Ca [192]) se

comportent dans le réseau du Ge comme des particules neutres.

Les éléments du groupe VI : S, Se, Fe (configuration électronique s^2p^4) sont des impuretés de substitution dans le Ge et font apparaître chacun deux niveaux donneurs dans la bande interdite [142]. En postulant que les liaisons tétraédriques des atomes de Ge doivent être saturées on peut s'attendre à ce qu'on a décelé deux niveaux accepteurs du Cr [193] et trois niveaux accepteurs du Pt [172, 193].

Une des particularités les plus marquantes des métaux de transition Mn [193-195], appartenant au groupe VII, du Fe [193, 196-198], Co [193, 196-198], Ni [96, 166, 198-207], qui appartiennent au groupe VIII, est que leurs atomes comportent dans la couche électronique externe (4 *s*) deux électrons, bien que la couche *d* sous-jacente ne soit pas encore entièrement remplie. Comme on ne peut exclure la possibilité d'une participation des électrons de la couche *d* dans l'établissement de liaisons covalentes, il est malaisé de prédéterminer le comportement de ces impuretés dans le réseau cristallin ; on ne saurait prévoir (à l'aide des conceptions usuelles) ni le nombre de niveaux qu'ils peuvent faire apparaître dans la bande interdite, ni la valeur de la charge des ions correspondants.

L'oxygène se comporte dans le réseau du germanium tout différemment des autres impuretés du groupe VI. L'oxygène qui se trouve dans le réseau cristallin du Ge a l'état d'atomes électriquement neutres [208]. Cependant par un traitement thermique convenable on peut faire apparaître des complexes à propriétés de donneurs [208-218]. Dans [219, 220] on précise les conditions dans lesquelles l'adsorption de l'oxygène peut modifier notablement la conductivité électrique d'une mince couche superficielle d'un cristal de Ge.

Dans [221] on a déterminé les coefficients de diffusion, les valeurs de la solubilité et de la chaleur de dis-

solution de H_2 et de He dans Ge (à 860 °C) et dans Si (à 1200 °C).

L'hydrogène se dissocie dans le réseau du Ge à l'état d'atomes ne manifestant aucune activité électrique [188], ce qui est attribuable [222] aux dimensions de ces atomes qui sont petites par rapport aux celles des sites interstitiels qu'ils occupent. En développant ces considérations pour d'autres interstitiels, on a réussi [223] à calculer la valeur critique efficace du rayon atomique, en-dessous duquel la fonction d'onde conserve la forme qui correspond à un atome quasi libre (c'est-à-dire faiblement perturbé par le réseau cristallin).

Les impuretés du groupe IV (C, Si, Sn, Pb) [7, 188, 224] sont naturellement électriquement neutres dans le Ge; pour diverses raisons les impuretés V, Mg, Ti, Ta [193] et N [225] le sont également. Les impuretés du groupe des terres rares, qui se distinguent les unes des autres par les configurations électroniques de leurs couches non remplies forment des centres facilement ionisables du type donneur (La, Nd, Pr [226-228]) et du type accepteur (Ce, Gd [228]). Lorsqu'on incorpore les atomes de ces éléments dans des semiconducteurs [228, 229] ou dans des métaux [230], on débarrasse les cristaux correspondants des impuretés incontrôlables, comme l'oxygène par exemple, dont la présence réduit la migration des ions lithium dans les cristaux de Ge utilisés dans la fabrication de détecteurs de radiation nucléaire [231, 232].

Ces quelques renseignements concernant le comportement des impuretés dans les cristaux de Ge montrent d'une manière évidente que l'établissement de liaisons covalentes avec les atomes du réseau prédétermine les principales caractéristiques des centres d'impuretés (les centres accepteurs sont créés par des atomes à qui il manque des électrons pour saturer toutes les liaisons disponibles, et les centres donneurs représentent des impuretés dont les atomes disposent d'un nombre d'électrons plus grand que celui qui est requis pour saturer ces

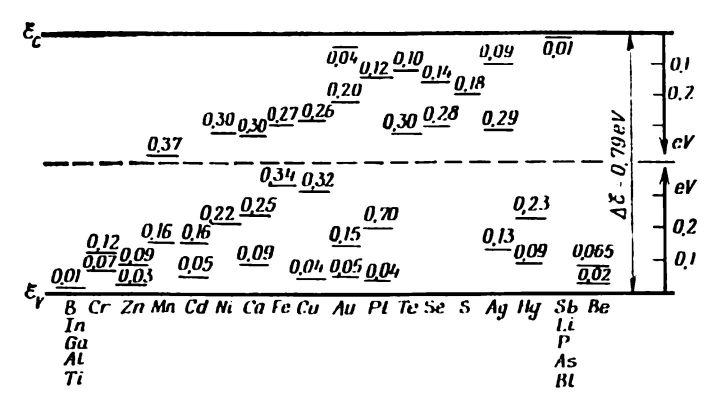


Fig. I.4

liaisons). C'est pour cette raison que les atomes du groupe III font apparaître dans le Ge (et le Si) un niveau accepteur, les atomes du groupe II en font apparaître deux, et les atomes du groupe I, trois, conformément au nombre d'électrons manquants pour saturer les liaisons. Les atomes du groupe V et VI, en se libérant des électrons « excédentaires » par rapport au nombre de liaisons saturées, créent dans la bande interdite un ou deux niveaux donneurs. Un rôle important revient non seulement à la configuration électronique des atomes d'impuretés et des atomes du réseau, mais tout aussi bien à la position qu'occupent dans le réseau les atomes d'impuretés (sur les sites réguliers ou dans les sites interstitiels). Ainsi par exemple, les atomes de Li (groupe I) au lieu de donner trois niveaux accepteurs, fournissent en se plaçant dans les sites interstitiels un seul niveau donneur.

Le calcul des énergies d'ionisation « faibles » s'effectue en utilisant le modèle des centres hydrogénoïdes [233-236]. Cependant lorsque les niveaux d'énergies permises se situent à $\geqslant 0{,}1$ eV, les fonctions d'onde des porteurs sont concentrées dans le voisinage des atomes

d'impuretés (à une distance de l'ordre des distances interatomiques du réseau), ce qui exclut pratiquement la possibilité d'utiliser la méthode de la masse effective. On peut donc estimer que l'étude des propriétés et de la nature des centres profonds n'en est qu'à ses débuts [237-239].

Les niveaux énergétiques créés dans les cristaux de Ge dopés par différentes impuretés sont illustrés par le schéma de la fig. I.4. On trouvera des renseignements plus développés sur les propriétés d'un grand nombre d'impuretés dans différents semiconducteurs dans la monographie [896] (voir tabl. VII). On trouvera d'autres données sur cette question dans différentes mises au point [141, 142, 193, 240-243] et les ouvrages [61, 113, 188, 244].

Les défauts d'irradiation et la stabilité à l'irradiation des cristaux

On dispose à l'heure actuelle de nombreuses données factuelles concernant l'étude de la variation des propriétés du Ge irradié par des électrons rapides [268-306], les rayons γ [112, 114, 307-322], les rayons X [305, 323, 324], les particules α [325-332], les deutérons [333-340], les ions [341-349] et les neutrons [280, 322-373].

L'irradiation des semiconducteurs par des particules ou des rayons γ de grandes énergies provoque la création de défauts d'irradiation dont les propriétés dépendent de la nature et de l'énergie des particules utilisées pour l'irradiation. Lorsque l'énergie des particules incidentes devient supérieure à un seuil énergétique $\mathcal{E}_d$, l'état d'équilibre du cristal est perturbé et il apparaît une certaine concentration de défauts de Frenkel hors d'équilibre (paires lacune-atome interstitiel). Le seuil énergétique $\mathcal{E}_d$ représente l'énergie requise pour expulser un atome de Ge de son site régulier et de le faire passer (en

surmontant la barrière de potentiel créée par les atomes avoisinants) dans un site interstitiel. En omettant les calculs et les considérations détaillées que le lecteur trouvera dans [374], nous nous contenterons d'indiquer que la valeur supérieure de $\mathcal{E}_d$ (énergie requise pour déplacer un atome dans la direction de l'axe [111] du réseau de germanium) est de 13,7 eV environ. Cette valeur théorique de $\mathcal{E}_d$ est peu différente des valeurs expérimentales relatives au Ge : 15,3 eV [287] et 15,7 eV [375]. Les estimations de la valeur de $\mathcal{E}_d$ correspondant aux déplacements dans une direction de grande barrière de potentiel (qui par la suite contribuera à stabiliser le défaut créé) fournissent une valeur de $\mathcal{E}_d \approx 33{,}5 \pm 4$ eV, ce qui diffère relativement peu de la valeur de $\mathcal{E}_d \approx 25$ eV, qui est une estimation de F. Seitz [376].

On doit tenir compte de ce que pour les cristaux à réseau diamant, on peut s'attendre à ce qu'au voisinage du seuil énergétique de formation des défauts, leur nombre dépende de l'orientation du faisceau de particules incidentes par rapport aux axes du cristal irradié [374].

Un électron incident ne pourra transmettre à un atome du réseau une énergie suffisante ($\approx$ 20-25 eV) pour créer un défaut stable que si son énergie initiale était de l'ordre de quelques centaines de kiloélectronvolts. Ce sont ces électrons rapides qui font apparaître dans le réseau cristallin des défauts de Frenkel. Quant aux électrons lents, ils ne sont capables que de provoquer une variation temporaire de la concentration des porteurs de charge du cristal, cette variation s'estompant dès que cesse l'irradiation.

L'irradiation du Ge de type n par des électrons rapides a pour conséquence une diminution de la concentration des électrons dans la bande de conduction (et donc de la conductivité σ du cristal), tandis que dans les mêmes conditions la concentration des trous et donc la conductivité du Ge de type p augmentent.

En comparant les variations des concentrations Δn et Δp provoquées par le bombardement du cristal par

Valeurs des seuils énergétiques $\mathscr{E}_d$ du Ge de type *n*

T K	Epaisseur du cristal, cm	Paramètre variable	Energie minimale des particules incidentes requise pour la création de défauts, keV	$\mathscr{E}_d$, eV	Références
78	0,05	σ	630	30	[377]
78	0,002-0,009	σ	360	≈ 16	[287]
300	0,005	σ	500	22,3	[374]
289	0,02	τ	360	14,5	[378]

les électrons à différentes températures, on a constaté qu'à mesure que baisse la température (à $T < 300$ K), le nombre de défauts diminue, toutes choses étant égales d'ailleurs.

De même que les électrons rapides les rayons γ font apparaître des défauts ponctuels d'irradiation. Comme la probabilité de déplacement des atomes occupant les nœuds du réseau par interaction directe avec les quanta γ est extrêmement faible [374, 379] la formation des défauts est essentiellement due aux électrons rapides (qui apparaissent par effet photoélectrique et par effet Compton) ainsi qu'aux paires électron-positon (dans les cas où l'énergie des rayons γ est $\gg$ 1 MeV).

Comme les modèles les plus simples des défauts d'irradiation font intervenir les défauts de Frenkel, on pourrait s'attendre à ce que l'irradiation d'un cristal par des particules quelconques devrait produire des effets qualitativement analogues. Cependant à la différence de ce qui se produit lors du bombardement du cristal par des électrons (ou de son irradiation par des rayons γ de grandes énergies) où chaque électron incident ne peut former qu'une seule paire de défauts de Frenkel, toutes les particules lourdes douées d'une énergie suffisamment

grande provoquent un grand nombre de déplacements primaires et secondaires des atomes du réseau cristallin. De ce point de vue sont particulièrement efficaces les particules lourdes électriquement neutres — les neutrons, bien que les particules lourdes portant des charges électriques (nucléons) dont le parcours dans les solides est très petit, y font apparaître des groupements de défauts. D'autre part, l'irradiation des semiconducteurs par les neutrons (ou par d'autres particules rapides) peut y provoquer des transmutations nucléaires des atomes constituant le cristal, ces réactions produisant des atomes d'impuretés [374, tabl. I.2]. L'examen de ce tableau montre que lorsqu'on soumet un cristal de Ge (mélange des isotopes usuels) à une irradiation par neutrons, on y fait apparaître les impuretés Ga, As et Se. Comme la production des atomes de Ga est plus facile à réaliser que celle d'atomes de As ou de Se, les propriétés caractéristiques du Ge de type *p* se manifestent d'une manière de plus en plus nette à mesure que croît la dose d'irradiation.

Parallèlement à la formation de paires de défauts simples (lacune-atome interstitiel) l'irradiation peut conduire à la formation d'associations de défauts. Si par exemple, lors d'une collision primaire, l'atome déplacé de sa position régulière dans un nœud du réseau reçoit une énergie notable, il pourra à son tour faire passer d'autres atomes de leurs positions régulières dans des positions interstitielles. Dans certaines conditions les lacunes et les atomes interstitiels peuvent se trouver à très petite distance l'un de l'autre ($\approx$ 2,5 Å [380]) et leurs charges électriques seront sensiblement différentes de celles qui sont usuelles lorsque ces défauts se trouvent à grande distance.

Ces particularités, ainsi que le fait convenablement établi dans nombre d'études que les défauts créés par irradiation forment divers complexes avec les atomes d'impuretés [293, 294, 296, 298-300, 312, 315, 371, 381-387] et les imperfections de la structure cristalline

[297, 387-390], compliquent notablement le tableau des phénomènes observés, ce qui jusqu'à ces toutes dernières années rendait impossible leur interprétation univoque [390].

Ce n'est que l'étude des propriétés des défauts créés par irradiation des cristaux de très grande pureté ($n_e \leqslant \leqslant 10^{12}$ cm^{-3}) et de grande perfection cristalline (cristaux sans dislocation) qui a laissé entrevoir de nouvelles possibilités d'élucider le problème.

C'est ainsi que l'étude des spectres et de la cinétique de la photoconductivité des cristaux de Ge de très grande pureté (et dopés à l'or) soumis à une irradiation par électrons rapides ($\mathscr{E} \approx 1$ MeV) a permis d'établir d'une manière certaine la nature des niveaux localisés $\mathscr{E}_v + 0{,}36$ et $\mathscr{E}_v + 0{,}42$ eV, qui apparaissent dans la bande interdite de ces cristaux de Ge [293]. Les résultats obtenus dans [293] ont fourni une confirmation expérimentale d'une hypothèse émise dans [311], selon laquelle le niveau $\mathscr{E}_v + 0{,}36$ eV serait apporté dans la bande interdite par les lacunes simples. Quant au niveau $\mathscr{E}_v + 0{,}42$ eV [293], il proviendrait de la présence d'atomes interstitiels. Cette supposition a été expérimentalement confirmée dans toute une série d'expériences sur des cristaux de Ge de grande pureté présentant les particularités suivantes: cristaux ayant subi une trempe énergétique et comportant des dislocations, cristaux ne comportant pas de dislocations, cristaux dopés à l'or.

Dans le cas des cristaux de Ge trempés et donc disloqués, la variation de la résistivité devrait être déterminée par la présence de lacunes; les atomes interstitiels produits étant captés par les « marches » des dislocations lors de la trempe des cristaux [108, 109, 175], le niveau localisé $\mathscr{E}_v + 0{,}42$ eV devrait être indécelable, ce qu'a montré l'expérience [293]. L'apparition du niveau $\mathscr{E}_v + + 0{,}42$ eV dans la bande interdite des cristaux de Ge trempés mais non disloqués (donc libres de zones d'annihilation d'atomes interstitiels) démontre d'une manière

univoque l'existence d'un lien direct entre la présence de ce niveau localisé et celle des atomes interstitiels [391].

L'irradiation par des électrons rapides de cristaux de Ge dopés à l'or ($N_{Au} \approx 10^{15}$ cm^{-3}) a montré que le spectre de photoconductivité caractéristique de ces cristaux (existence d'un niveau localisé $\mathscr{E}_v+0{,}2$ eV) ne change que si l'on utilise des flux d'électrons suffisamment intenses ($\approx 6\cdot10^{16}$ el/cm^2) (apparition de niveaux localisés $\mathscr{E}_v + 0{,}36$ eV et $\mathscr{E}_v + 0{,}42$ eV). Dans les conditions où les interactions entre les lacunes et les atomes d'Au sont efficaces (l'irradiation est réalisée à $T \approx 300$ K), le niveau localisé $\mathscr{E}_v + 0{,}36$ eV (caractéristique des lacunes) ne se manifestera que si la concentration des lacunes est notablement plus grande que celle de l'or (N_{Au}); c'est ce que montre l'expérience [293]. La concentration des atomes interstitiels doit être notablement plus grande que celle des lacunes, précisément du fait de l'efficacité des interactions entre les lacunes et les atomes d'impuretés, et ce que montrent effectivement les études de la photoconductivité des cristaux soumis à l'irradiation [390]. L'ensemble des données factuelles montre d'une manière convaincante que le niveau localisé $\mathscr{E}_v + 0{,}36$ eV est créé par les lacunes, et le niveau $\mathscr{E}_v + 0{,}42$ eV par les atomes interstitiels. Une analyse de la cinétique de la photoconductivité des cristaux comportant ces niveaux localisés a permis de déterminer leurs sections de capture des trous dont les valeurs (à $T \approx 100$ K) sont respectivement égales à: $\sigma_p(\mathscr{E}_v + 0{,}36) \approx 1{,}5\cdot10^{-16}$ cm^2 et $\sigma_p(\mathscr{E}_v + 0{,}42) \approx 3{,}0 \times 10^{-17}$ cm^2; le taux d'incorporation de ces niveaux localisés (déterminé en partant des valeurs des sections de capture des trous [390]) est le même, aux erreurs d'expérience près.

Le niveau localisé $\mathscr{E}_v + 0{,}33$ eV que l'on trouve dans les cristaux de Ge de type p, qui n'ont été ni irradiés, ni dopés (concentration des impuretés résiduelles $\approx 10^{12}$ cm^{-3}), est le même que celui qui apparaît dans

les cristaux de Ge dopés au cuivre, et provient donc des atomes de Cu faisant partie des impuretés résiduelles [113]. Or, comme les sections de capture des trous sur un seul et même niveau $\mathscr{E}_v + 0{,}33$ eV sont différentes dans les cristaux intentionnellement dopés au cuivre ($\sigma_p = 1{,}8 \cdot 10^{-16}$ cm² [392, 393] et dans les cristaux non intentionnellement dopés au cuivre (mais irradiés) ($\sigma_p = 6 \cdot 10^{-19}$ cm² [391]), on peut en conclure que dans les cristaux soumis à l'irradiation, le niveau $\mathscr{E}_v + 0{,}33$ eV caractérise non pas la présence du cuivre seul, mais une association ou un atome interstitiel [391].

Les processus de formation et de guérison des défauts produits par les rayons γ dans des cristaux de Ge de grande pureté (concentration des impuretés résiduelles $< 2 \cdot 10^{13}$ cm^{-3}) ont été étudiés dans [117, 114]; les résultats obtenus montrent que les défauts d'irradiation dans le Ge de type n sont constitués surtout par l'association des atomes des impuretés du groupe V avec les lacunes. Au-dessus d'une certaine dose d'irradiation (assurant la conversion $n \rightarrow p$) apparaissent des centres caractérisés par les niveaux localisés $\mathscr{E}_v + 0{,}09$ et $\mathscr{E}_v + 0{,}01$ eV. Ces centres sont des complexes du type: atome d'une impureté du groupe V + deux lacunes. On notera que les auteurs de [104, 394, 395] attiribuent le niveau $\mathscr{E}_v + 0{,}1$ eV, qui est proche du niveau $\mathscr{E}_v + 0{,}09$ détecté dans [114] et que l'on trouve dans des cristaux de Ge soumis à une déformation plastique, à des bilacunes.

Dans [114] on fait remarquer que dans un réseau diamant les complexes constitués par un donneur et deux lacunes peuvent réaliser deux configurations différentes: *VDV* et *VVD*; on ne dispose cependant d'aucune donnée permettant de préciser laquelle de ces deux configurations est énergétiquement la plus favorable.

Les modifications des propriétés électriques d'un semiconducteur provoquées par une irradiation peuvent être efficacement éliminées par un recuit thermique. Pour le Ge par exemple, la seule exception à ce comportement des

cristaux irradiés est le cas d'une irradiation par neutrons lents, qui généralement donne lieu à un dopage par les atomes d'impuretés formés par des réactions nucléaires, ainsi qu'à l'apparition de zones désordonnées, et ces deux types d'altérations ne peuvent être guéris par un traitement thermique.

La guérison par traitement thermique des défauts produits par l'irradiation du Ge a fait l'objet de nombreuses études [271, 294, 298, 315, 381, 383, 386, 396-403]. En général, on attribue la guérison des défauts à leur diffusion durant laquelle ils sont entièrement ou partiellement éliminés. Tout au début on a tenté d'expliquer la guérison thermique par une simple recombinaison des lacunes et des atomes interstitiels [397]. Cependant cette théorie ne peut interpréter que les résultats obtenus durant les premiers stades du traitement thermique. La conception d'une annihilation des paires de Frenkel est devenue inacceptable dès que les expériences ont mis en évidence le rôle décisif que jouent les atomes d'impureté (notamment leur nature et leur concentration) dans l'évolution des processus de guérison [398, 381, 401, 402, 383, 294, 315, 386]. Si l'on tient compte de ce rôle des impuretés ainsi que de la faible valeur de l'énergie de migration des atomes interstitiels et des lacunes (qui sont donc très mobiles) [112, 114, 404, 405, 420], on conçoit que les chercheurs tendent à reviser la conception du mécanisme de guérison des défauts. Ainsi, par exemple dans [386], on interprète la guérison des défauts d'irradiation par un processus où les atomes interstitiels (caractérisés par une grande mobilité) diffusent vers les atomes d'impuretés et les « repoussant » vers des sites interstitiels, occupent leurs places dans les nœuds du réseau. Quant aux lacunes, elles forment des complexes avec les atomes d'impuretés (Sb ou As) occupant soit les nœuds du réseau, soit avec les atomes d'impuretés qui occupaient les nœuds du réseau mais qui en ont été déplacés dans des sites interstitiels. Pour expliquer que ce stade de la guérison dépend

fortement de la concentration N_{Sb}, mais faiblement de N_{As}, on fait remarquer que les rayons tétraédriques de ces impuretés sont différents ($r_{Sb} = 1,36$; $r_{As} = 1,18$ Å) [386]. La formation de complexes entre les lacunes et les atomes de l'impureté Sb est plus efficace qu'avec les atomes de As, cela pour la raison que l'association d'une lacune avec un « gros » atome de Sb est énergétiquement plus favorable que l'association avec un « petit » atome de As. Dans les cristaux de Ge dopés à l'arsenic la probabilité de formation de complexes tels que *VV* ou *VVD* est assez grande et c'est ce qui explique l'importance des stades de recuit aux températures élevées. Il est évident qu'aux températures les plus hautes d'un recuit de guérison seront détruits les complexes qui ont été formés à des températures plus basses.

C'est par des considérations semblables que l'on explique les résultats expérimentaux obtenus dans les études ultérieures [406, 298, 117].

La guérison des centres de recombinaison créés par irradiation du Ge par des rayons γ a été étudiée dans [311, 407, 408].

Il est remarquable que la stabilité des défauts d'irradiation par rapport aux traitements thermiques de guérison s'accroît à mesure qu'augmente la dose d'irradiation. Ce fait témoigne de ce qu'une longue irradiation favorise la formation de complexes stables [316].

Les vitesses de formation et de guérison des défauts produits par irradiation dans le Ge de type *n* [409-415] et dans le Ge de type *p* [381, 416-418] dépendent de l'état de charge des centres d'impuretés et, par conséquent, sont sensibles à l'éclairement du cristal soumis au traitement de guérison (ou à l'irradiation) ainsi qu'à une irradiation supplémentaire par des électrons d'une énergie inférieure au seuil énergétique.

Nous voyons donc que l'analyse des données factuelles concernant les défauts créés par irradiation montre qu'il est très difficile de déceler des paires de Frenkel « libres »,

Valeurs des seuils énergétiques pour la création de défauts

Formule du matériau	Si	Ge	GaAs		InP	
Atome déplacé	Si	Ge	Ga	As	In	P
Seuil énergétique, keV	145-173	355-380	228	273	270	110
Energie de déplacement des atomes, eV	15,8	14,5	8.8	10,1	6,6	8,8
Références	[378] [438]	[378] [375]	[438]	[390]	[438]	[390]

tout au moins dans les cristaux de Ge, du fait que les lacunes et les atomes interstitiels doués d'une grande mobilité même aux basses températures [405] interagissent énergiquement avec les atomes d'impuretés et les imperfections de la structure cristalline [419]pour former des associations complexes.

Dans la mise au point [390] consacrée à ce problème on indique qu'il est indispensable de dégager les effets déterminés, d'une part, par la présence d'impuretés, et d'autre part, par les dislocations. Ce but pourrait être atteint par l'étude des défauts d'irradiation créés, d'une part, dans des cristaux de Ge ne comportant pas de dislocations (mais dopés par différentes impuretés), et, d'autre part, dans des cristaux de haute pureté (non dopés) mais comportant différentes densités de dislocations.

La nature des défauts de structure entraînant une variation des propriétés des semiconducteurs soumis à l'action des radiations, détermine leur résistance à cette action et donc la fiabilité des dispositifs à semiconducteurs largement utilisés dans les systèmes de régulation automatiques des aérodynes modernes, des centrales nucléaires et d'autres branches techniques importantes. D'un point

par irradiation des semiconducteurs

InAs		InSb		InSe		CdS	
In	As	In	Sb	In	Se	Cd	S
277	236	247	286	238	325	290	115
6,7 [438]	8,5 [390]	5,8 [438]	6,8 [390]	9,9 [390]	11,9 [390]	7,3 [390]	8,7 [438]

de vue proprement scientifique le problème de la stabilité des cristaux, notamment des semiconducteurs soumis à l'irradiation, se ramène à la détermination des mécanismes complexes des interactions entre les défauts primaires d'irradiation et les atomes des impuretés de dopage ou des impuretés résiduelles, ou avec les imperfections de la structure cristalline, ainsi qu'à l'étude des conséquences qu'entraînent ces interactions, en commençant par les modifications de la structure des bandes d'énergie.

On trouvera des données plus détaillées sur les défauts d'irradiation dans le tableau I.6, dans les mises au point [390, 421-433] et dans les ouvrages [374, 434-437].

Donneurs et accepteurs thermiques

Dès 1945 on a observé qu'un échantillon de Ge de type n soumis à un chauffage à 800 °C, puis à une trempe énergique acquiert une conductibilité de type p (processus de conversion $n \to p$) [439]. La conductibilité de type n initiale de ces échantillons peut être rétablie en les soumettant à un recuit à $T \approx 500$ °C. Un nombre impressionnant de recherches a été consacré à l'étude de la

nature des accepteurs thermiques assurant la conversion $n \rightarrow p$ et des processus accompagnant le recuit des cristaux trempés [88-90, 92, 99, 108, 110-112, 161, 162, 164, 169, 277, 439-470].

La question concernant la nature des accepteurs thermiques s'est avérée extrêmement complexe. Durant toute une décennie (1952-1961) les résultats de nombreuses études expérimentales [161, 162, 164, 169, 440-449] ont été utilisés pour justifier une hypothèse selon laquelle la conversion $n \rightarrow p$ (durant la trempe) et le recuit de reconversion seraient déterminés par le cuivre résiduel présent dans les échantillons étudiés. Certains chercheurs estimaient que les accepteurs thermiques pourraient être des atomes de Cu associés à des défauts de structure, du type dislocations [277] ou bien à d'autres impuretés (de l'espèce Fe) [450]; ces suggestions étaient fondées sur ce que la concentration des accepteurs thermiques dans le Ge peut être fortement réduite par un recuit de longue durée à température relativement haute ($\approx$ 700 °C) d'échantillons parcourus par un courant continu [446, 451, 452].

Etant donné que dans les cristaux de Ge et matériaux analogues les lacunes présentent des propriétés d'accepteurs [333, 421], dans toute une série d'études [89, 90, 92, 99, 108, 110, 111, 454-463] on attribue la conversion $n \rightarrow p$ se manifestant par trempe d'échantillons de type n-Ge et l'effet de reconversion lors de recuits aux propriétés des défauts ponctuels. Cette hypothèse s'appuie sur les données suivantes:

1. Les accepteurs thermiques peuvent apparaître dans des conditions excluant toute contamination des échantillons par des impuretés résiduelles de l'espèce Cu [89, 461-463].

2. L'énergie d'activation de processus de formation des accepteurs thermiques (1,8 eV [90], 2,15 eV [89], 2 eV [99, 108]) est pratiquement la même que l'énergie de formation de lacunes $\approx$ 1,9 eV [110]; 2,0 eV [112].

3. L'affaiblissement des paramètres μ_t et y_t [111]

(caractérisant l'effet du passage anormal des rayons X) accompagnant les recuits de longue durée à des températures peu élevées, n'est déterminé que par la formation d'amas de lacunes dans la masse des cristaux de Ge [464]. En se basant sur les résultats d'études réalisées sur des échantillons de Ge non disloqués dans des conditions non contaminantes, on identifie dans [111] les accepteurs thermiques et les défauts de réseau de type lacune, et on insiste sur la nécessité de nouvelles recherches qui auraient pour but de préciser la structure intime des accepteurs thermiques (monolacunes, associations ou amas de lacunes, complexes formés par des lacunes et des impuretés).

Une étude récente des accepteurs thermiques utilisant des échantillons de Ge de très haute pureté a permis de montrer [112]:

1. Les accepteurs thermiques responsables de la conversion $n \rightarrow p$ (au stade initial du traitement thermique) sont constitués par des complexes lacune-donneur du groupe V (*VD*), qui se laissent éliminer par recuit à 300 °C environ.

2. Les traitements thermiques à des températures élevées et de longue durée (correspondant à de fortes concentrations de lacunes N_V) font apparaître des complexes *VDV* ou *VVD*. La migration de ces complexes vers des « sinks », qui élimine de la masse du cristal les donneurs, peut rendre difficile ou même supprimer totalement la reconversion $p \rightarrow n$.

3. Aux températures supérieures à 700 °C l'interaction des lacunes conduit à la formation de bilacunes (l'énergie d'activation de ce processus $\approx$ 3,1 eV). En outre à ces hautes températures des bilacunes peuvent se former aux dépens de la dissociation de complexes tels les *VVD*. Les résultats expérimentaux de [112] sont interprétés dans l'hypothèse que les spectres énergétiques des bilacunes libres et des bilacunes associées à des donneurs sont identiques.

Comme les défauts primaires qui apparaissent lors d'une irradiation du Ge par des électrons rapides ou des rayons γ de grandes énergies sont les défauts de Frenkel, donc les mêmes défauts que ceux qui se forment lors des traitements thermiques, on pourrait s'attendre à ce que les propriétés des cristaux ayant subi ces deux types de traitement présentent des propriétés analogues, surtout dans le cas de cristaux de haute pureté ; bien que dans [465] on ait fait état de la non-identité des défauts sous l'effet d'une irradiation par rayons γ et par les traitements thermiques, les expériences utilisant des cristaux de Ge de très haute pureté ont confirmé que les spectres énergétiques, la cinétique de formation et de la guérison des défauts formés par action des rayons γ [114, 117] et par traitements thermiques [112] étaient parfaitement semblables.

Les défauts linéaires (dislocations)

On entend par dislocations les distorsions du réseau cristallin produites par le glissement de certaines parties du cristal par rapport à d'autres. Deux cas limites de ces glissements (dont la combinaison permet de décrire n'importe quel type de glissement dans les cristaux) caractérisent les dislocations coins et les dislocations vis. La dislocation coin est la droite marquant le bord du demi-plan réticulaire excédentaire, déterminant la distorsion du réseau. Il est évident que la plus forte perturbation du réseau se situe à proximité immédiate de la ligne de dislocation (noyau de la dislocation).

Les atomes se trouvant immédiatement au-dessus de cette ligne sont soumis à des contraintes de compression. Les rangées d'atomes se trouvant immédiatement en-dessous du bord du demi-plan réticulaire excédentaire se trouvent cependant à des distances plus grandes que dans un cristal non disloqué, ce qui signifie que cette région du cristal est distendue. L'extension de cette région résul-

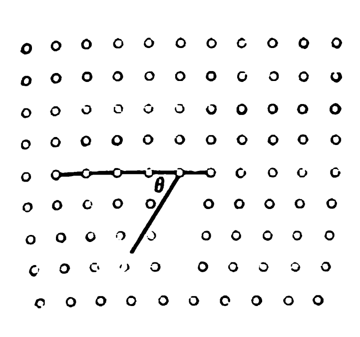


Fig. I.5

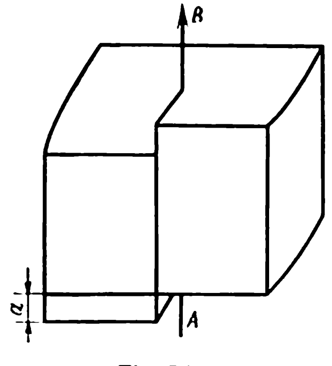


Fig. I.6

tant des contraintes de tension est généralement désignée par le terme dilatation de réseau:

$$\Delta = \frac{\Delta V}{V} = \frac{b}{r} \sin \Theta,$$

où b est un paramètre numériquement égal au module du vecteur de Bürgers ; r la longueur du rayon vecteur reliant un point donné à la ligne de dislocation ; Θ l'angle mesuré par rapport à un axe perpendiculaire à la ligne de dislocation (voir fig. I.5).

Une dislocation vis peut être considérée comme résultat du déplacement d'une partie du cristal par rapport à l'autre, parallèlement à l'axe de dislocation AB (fig. I.6) ; on peut dire qu'un cristal comportant une dislocation vis est constitué par un seul plan réticulaire incurvé selon une surface hélicoïdale de telle sorte qu'à chaque rotation autour de l'axe de dislocation, ce plan s'élève (ou s'abaisse) d'un pas d'hélice égal à la distance interréticulaire a (paramètre de réseau).

Il découle des définitions de ces deux types de dislocations qu'un contour bâti sur les vecteurs de translation du réseau considéré tout autour de la ligne de dislocation

ne peut être fermé. Le vecteur $\vec{b}$ que l'on doit ajouter pour fermer ce contour est appelé vecteur de Bürgers.

Dans le cas d'une dislocation coin le vecteur $\vec{b}$ est perpendiculaire à la ligne de dislocation et correspond à la distance interréticulaire introduite par le demi-plan réticulaire excédentaire. Dans le cas d'une dislocation vis le vecteur $\vec{b}$ définit le pas d'hélice et sa direction est parallèle à l'axe de dislocation. Dans tous les cas où la ligne de dislocation se présente sous forme d'une courbe plane ou gauche, le vecteur de Bürgers reste constant en tout point de cette ligne. Les lignes de dislocation ne peuvent donc se terminer à l'intérieur du cristal, mais doivent ou bien se fermer sur elles-mêmes, ou bien se bifurquer en plusieurs autres dislocations, ou bien encore émerger à la surface du cristal. Se bifurquant puis s'associant à nouveau, les dislocations forment des réseaux plans ou spatiaux, déterminant la structure mosaïque du cristal.

Tout monocristal est constitué par un grand nombre de petits blocs faiblement désorientés les uns par rapport aux autres (minutes ou secondes angulaires). Chacun de ces blocs peut être considéré comme un élément d'un cristal parfait, mais les dimensions linéaires de ces blocs sont cependant très petites ($\approx 10^{-6}$-10^{-4} cm). Comme les désorientations relatives de ces blocs sont petites en valeurs absolues et aléatoires quant aux directions, les orientations cristallographiques sont pratiquement constantes à l'échelle macroscopique dans tout le volume du cristal.

L'énergie de formation des dislocations rapportée à une distance interatomique le long de la ligne de dislocation varie selon les cristaux et vaut de 3 à 30 eV. Du fait de la grande valeur des énergies de formation des dislocations, leur nombre ne dépend pratiquement pas de la température (les dislocations ne sont pas des défauts thermiques).

De même que les défauts ponctuels, les dislocations se déplacent facilement à travers le réseau cristallin. On distingue deux modes de déplacements des dislocations: par escalade et par glissement.

Par escalade on entend le déplacement d'une dislocation coin, donnant lieu à une progression du demi-plan réticulaire plus avant dans la masse du cristal ou au contraire à son retrait vers la surface du cristal. Ce mode de déplacement des dislocations se réalise en fait par un transfert d'atomes isolés appartenant au réseau normal du cristal sur le bord du demi-plan réticulaire excédentaire, ou bien au contraire par l'annihilation des atomes situés sur le bord de ce demi-plan avec les lacunes du réseau environnant. Dans les descriptions théoriques de ce mode de déplacement des dislocations on utilise la notion du plan de glissement, qui est le plan où se situent simultanément l'axe de la dislocation rectiligne et son vecteur de Bürgers $\vec{b}$.

L'escalade des dislocations coin est un déplacement rectiligne.

La dislocation vis, elle, ne possède pas de plan de glissement unique, puisque le vecteur de Bürgers $\vec{b}$ est parallèle à l'axe de la dislocation. On ne peut donc réduire un déplacement tout d'un bloc de ces dislocations à une escalade.

Le déplacement des dislocations désigné sous le terme de glissement, se produit de la manière suivante: lorsqu'une dislocation coin se déplace (dans son plan de glissement) les atomes du noyau de la dislocation s'écartent de leurs positions normales et le demi-plan excédentaire se confond avec le plan réticulaire se trouvant au-dessous du plan de glissement, tandis que le plan réticulaire voisin se transforme en un demi-plan excédentaire. Les propriétés les plus marquantes des dislocations sont: leur grande aptitude aux déplacemen s [471-474], et la facilité avec laquelle elles interagissent entre elles et

avec d'autres défauts de réseau [107]. L'interaction des dislocations avec les atomes d'impuretés conduit à une accumulation des impuretés à proximité des dislocations (formation d'atmosphères de Cottrell [475]) ainsi qu'à différents autres effets [389, 476, 477]. Il a été établi [388] que les atmosphères d'impuretés autour des dislocations dans le Ge constituent le principal obstacle aux interactions entre les dislocations et les atomes interstitiels. Ces interactions pourraient être suffisamment intenses même à la température ambiante si on arrivait à débarrasser les dislocations des atmosphères d'atomes d'impuretés par une trempe énergique des échantillons [389, 445, 478, 479]. Il a été également établi que les dislocations entourées de leurs atmosphères d'impuretés (qui sont toujours présentes puisque le Ge renferme toujours des impuretés résiduelles) exercent une influence notable sur la vitesse de création des défauts d'irradiation par des électrons rapides [480].

La présence de dislocations diminue la densité des cristaux, renforce le frottement interne et réduit les valeurs des modules d'élasticité. La résistance mécanique des corps solides dépend de leur teneur en dislocations. Les procédés de mise en évidence des dislocations, le rôle que jouent les dislocations dans les processus de diffusion, les valeurs de l'énergie de leur formation, les processus d'interactions, etc., toutes ces questions sont exposées d'une manière détaillée dans [107, 436, 481-490, 491, 492].

Les propriétés électriques des cristaux sont également affectées par la présence de dislocations.

On a montré dans [493, 494] que la résistivité ρ d'échantillons de Ge de type *n* soumis à une déformation plastique augmente par rapport à sa valeur dans les échantillons avant déformation, tandis que la durée de vie τ des porteurs minoritaires diminue. Les variations des caractéristiques électriques que l'on observe dans ces expériences ont été attribuées tout naturellement aux dislocations qui apparaissent lors de la déformation

plastique et qui selon W. Shockley [495] manifestent des propriétés d'accepteurs, créent des niveaux localisés au milieu ou dans la partie supérieure de la bande interdite. En considérant une dislocation coin comme une rangée de centres se trouvant à petite distance les uns des autres et caractérisés par une faible énergie $\mathscr{E}_2$ ($\mathscr{E}_2$ est l'énergie de l'électron capté par la dislocation pour former une paire) on a pu montrer [496] qu'en l'absence de toute charge d'espace et à T = const le nombre de centres accepteurs remplis est donné par:

$$f=\{1+\exp[(\mathscr{E}_2-\mathscr{E}_F)/kT]\}^{-1},$$

$\mathscr{E}_F$ est le niveau de Fermi. Dans le Ge de type n, la rangée d'accepteurs (disposés le long du bord du demi-plan réticulaire déterminant la ligne de dislocation) capte des électrons et acquiert ainsi une charge électrique. Selon [496] la relation entre le nombre d'électrons captés et la température s'exprime par:

$$\frac{df}{dT}=k\ln\frac{(N_D-N_D^0)/N_D^c}{(\mathscr{E}^*/f)+3\mathscr{E}_0},$$

où N_D et N_D^0 représentent respectivement la densité de dislocations dans le cristal déformé et dans le cristal avant déformation; $\mathscr{E}_0$ est l'énergie d'interaction de deux électrons voisins:

$$\mathscr{E}^*=\mathscr{E}_F-\mathscr{E}_2.$$

Le niveau énergétique accepteur introduit par les dislocations peut être déterminé en comparant la théorie avec l'expérience.

Les diverses particularités propres aux états électroniques créés par les dislocations, ainsi que la statistique des électrons et des trous dans les cristaux disloqués ont été analysées dans [497-502]. Le niveau accepteur créé par les dislocations dans le Ge de type n se situe au-dessous du bord de la bande de conduction à une pro-

fondeur de

0,2 eV [170];	0,2 eV [505];	0,2 eV [509];
0,21-0,27 eV [497];	0,5 eV [506];	0,33 eV [510];
0,18 eV [504];	0,40 eV [507];	0,35 eV [511];
0,24 eV [502];	0,15 eV [508];	0,13 à 0,18 eV [512]

Les résultats d'études de la recombinaison radiative dans des échantillons de Ge à haute densité de dislocations indiquent qu'il doit exister un deuxième niveau accepteur situé à 0,12 eV au-dessous du bord de la bande de conduction [513].

Selon [170], la présence de dislocations ne doit pas modifier la concentration des porteurs dans le Ge de type *p*. L'expérience a cependant montré [514] qu'une déformation plastique d'échantillons de Ge de type *p* de faible résistivité provoque une diminution de sa conductivité électrique, comme si la déformation donnait naissance à des centres donneurs. Les résultats de mesures de la photoconductibilité d'échantillons de Ge de type *p* après déformation plastique ont été interprétés dans le cadre de la même hypothèse [507]. Dans [515, 516] l'étude de l'influence exercée par la déformation plastique sur la concentration des trous dans *p*-Ge a montré que l'effet observé n'est pas nécessairement lié à un effet donneur des dislocations. Un résultat analogue pourrait provenir d'une précipitation à basse température des centres accepteurs sur les dislocations, supprimant ainsi leur activité électrique [517].

Actuellement on dispose de résultats assez détaillés sur les questions suivantes: la conductivité électrique de cristaux soumis à une déformation plastique [103, 170, 503, 518-522] et l'anisotropie de la conductivité [504, 523-528]; l'influence des dislocations sur la recombinaison des porteurs de charge [479, 529-539], sur la recombinaison radiative [540-542], et sur la force thermoélectromotrice [543-545].

On doit noter qu'une étude des bandes d'émission par recombinaison radiative dans la région extrinsèque

du spectre correspondant aux transitions d'électrons de la bande de valence sur les niveaux localisés créés par les dislocations a mis en évidence l'existence de deux niveaux disposés à 0,22 et 0,14 eV au-dessous de la bande de conduction [540]. En outre, on dispose de données selon lesquelles un niveau (ou un système de niveaux) se trouverait à $\sim 0,18$ eV au-dessous de la bande de conduction.

Les propriétés électriques, photoélectriques (et donc indirectement les propriétés optiques) des cristaux du Ge déformés ont été décrites dans [546-551] et les résultats d'études plus anciennes ont été passés en revue dans [552].

Les défauts de dimensions intermédiaires. Répartition stratifiée des impuretés

La répartition stratifiée des impuretés est un des types de défauts de dimensions intermédiaires que l'on trouve dans les cristaux semiconducteurs. On observe dans les cristaux dopés par des impuretés l'existence de couches dites de croissance, disposées dans des plans perpendiculaires à la direction de la cristallisation progressive (procédé de la zone flottante et procédé de tirage [553-561]). Il est bien établi que quel que soit le procédé de production des cristaux, l'apparition de couches de croissance est inévitable. Il n'existe cependant pas d'opinion bien arrêtée sur les causes physiques déterminant leur apparition. Dans [86] et [562] on attribue l'apparition des couches de croissance à la répétition périodique d'un effet de surfusion à l'interface cristal-bain liquide; dans [559, 561, 563-567] on présente des considérations théoriques tendant à démontrer que l'apparition de couches de croissance serait la conséquence de fluctuations de température se manifestant à proximité de l'interface et qui, elles, seraient dues aux courants de convection s'établissant dans le bain liquide où règne un gradient de température (∇T).

L'existence de couches de croissance est aussi commune dans les lingots de semiconducteurs élémentaires (Ge et Si) que dans ceux de composés semiconducteurs.

Puisque l'apparition de couches de croissance résulte d'une inhomogénéité périodique de répartition des impuretés dans le cristal le long de la direction de la cristallisation progressive, on peut affirmer que dans cette même direction et avec la même périodicité sera modulé le champ électrique interne apparaissant dans les cristaux comme une conséquence directe de l'existence de gradients de concentration [571]. Ces particularités internes des cristaux réels se manifestent lors de la mesure de leurs propriétés galvanomagnétiques, ainsi que d'autres effets cinétiques.

La mise en évidence de couches de croissance par attaque électrolytique permet d'étudier le mode de croissance des cristaux [568] et différentes caractéristiques de l'interface dans des conditions déterminées de la cristallisation progressive [569, 570].

Les mesures de résistivité par le procédé des quatre sondes permettent de déterminer dans certaines conditions les valeurs absolues des concentrations d'impuretés dans les couches de croissance, ainsi que le rapport des concentrations dans les couches consécutives à taux de dopage faible et fort [572]. Dans les lingots de Ge dopés par As, ce rapport est égal à 4, et tombe à ~ 2 à mesure que l'on augmente la vitesse de tirage et l'intensité du brassage du bain fondu par rotation du cristal. Dans les lingots de Ge dopés par Ga, ce rapport est $\approx 1,7$ [572].

Au groupe des défauts de dimensions intermédiaires on peut rattacher les hétérogénéités à répartition aléatoire, qui ont été pour la première fois mises en évidence par Herring [87] lors d'une étude des particularités de la magnétorésistance des cristaux réels (ne comportant pas, par hypothèse, de couches de croissance). Selon la définition de Herring ces hétérogénéités aléatoires sont des défauts répartis d'une manière uniforme et isotrope dans tout

le volume du lingot et satisfaisant aux conditions suivantes : leurs dimensions linéaires doivent être beaucoup plus petites que les dimensions géométriques des cristaux et être plus grandes que les diverses longueurs caractéristiques, notamment la longueur de Debye, la longueur du trajet de diffusion, etc.

Les défauts macroscopiques dans les cristaux

On peut classer les défauts macroscopiques des cristaux semiconducteurs en défauts stables (répartition spatiale non uniforme des centres d'impuretés) et en défauts instables apparaissant, par exemple, sous l'action de diverses contraintes externes (éclairement, échauffement, pression non uniformes).

A la différence des inhomogénéités stables, intimement liées au réseau cristallin, les inhomogénéités instables peuvent disparaître dès que cesse l'action d'un agent extérieur.

Les deux types d'inhomogénéité méritent d'être étudiés, non seulement parce que les cristaux réels sont loin d'être parfaits, mais aussi parce que les conditions de l'utilisation pratique des semiconducteurs (même lorsqu'ils sont de propriétés uniformes au départ), imposent la création de gradients instables de leurs propriétés par éclairement, échauffement non uniforme, etc.

On trouve dans les publications la description de différents effets entièrement déterminés par des gradients de propriétés volumiques créés artificiellement dans des échantillons relativement homogènes par les agents externes cités ci-dessus. Ainsi, dans [573-575] on a montré que lorsqu'on éclaire un échantillon homogène, mais échauffé d'une manière non uniforme, apparaît un effet spécifique appelé effet photoélectrique thermique. De même lorsque des cristaux de Ge ou de Si sont soumis à des charges mécaniques non uniformes, se manifeste l'effet

photopiézoélectrique [576], déterminé par la variation de largeur de bande interdite en fonction de la pression.

Examinons de plus près les conséquences que peut avoir l'existence d'un gradient d'impureté étalé dans des échantillons de n-Ge par exemple. Posons $N \equiv n$. En admettant pour simplifier que ∇n est monodimensionnel (donc $\frac{dn}{dx} \neq 0$; $\frac{dn}{dy} = \frac{dn}{dz} = 0$), on peut considérer que sur une distance égale à la longueur de diffusion L_g, la variation de concentration des porteurs de charge majoritaires satisfait à la condition $\Delta n \ll n$, autrement dit que la fonction $n(x)$ est une fonction étalée. Compte tenu de ces conditions particulières, il est facile de montrer que le champ électrique interne dû à l'existence de $\nabla_x n$ à l'intérieur du cristal, peut être représenté (dans un état stationnaire) en termes de $\frac{dn}{dx}$:

$$E(x) = -\frac{kT}{e} \frac{1}{n} \frac{dn}{dx}.$$

Utilisant la relation $E = -\text{grad } V$, on peut alors établir une relation entre $n(x)$ et la répartition correspondante du potentiel $V(x)$.

Comme $\varphi = -eV$ et $V = V(x)$, l'intervalle énergétique entre le niveau de potentiel électrochimique μ et le bas de la bande de conduction $\mathscr{E}_c$ doit également être une fonction de la coordonnée x. Puisque le niveau μ est le même en tout point d'un semiconducteur se trouvant à température constante, la proposition précédente signifie que dans un semiconducteur inhomogène le bord de la bande de conduction (ou le plafond de la bande de valence) est pour ainsi dire « ondulé » par rapport au niveau μ qui est commun au cristal tout entier. Ce sont ces considérations qui prédéterminent l'apparition dans les semiconducteurs réels de phénomènes « gradiento-volumiques » [577], résultant d'une variation étalée de leur résistivité. Ces phénomènes « gradiento-volumiques » sont : 1. l'existence d'une force photoélectromotrice [578-

580]; 2. l'existence d'un effet Peltier volumique [581, 582]; 3. l'existence d'une force thermoélectromotrice [583]; 4. l'existence d'un effet Thomson volumique qui se développe le long des gradients de température s'établissant dans la masse du cristal grâce à l'effet Joule accompagnant le passage d'un courant I à travers un cristal à gradient de résistivité ρ [584]; 5. l'existence d'une f.é.m. d'injection distribuée $\mathscr{E}^*$ qui apparaît dans certaines conditions par suite d'une variation de la répartition spatiale de la concentration des porteurs minoritaires, résultant du passage d'un courant à travers un cristal non homogène [585-591]; 6. l'apposition de courants de Foucault thermiques qui apparaissent dans un milieu non homogène qui est isotrope le long de deux ou de trois dimensions, même dans des conditions stationnaires (lorsque $\mathrm{div}\,\vec{j} = 0$), puisque dans ces conditions $\mathrm{rot}\,\vec{j}$ est différent de zéro [592]; 7. l'apparition d'un effet Thomson provoqué par le gradient de température produit par l'effet Peltier [593].

L'importance des recherches dans ce domaine est déterminée par ce que les phénomènes résultant de l'existence d'un gradient dans la masse des semiconducteurs réels rendent le déchiffrement des effets à l'étude beaucoup plus difficile que dans le cas d'un cristal parfait, où ces phénomènes parasites ne se manifestent pas.

Dans [594] on développe des considérations sur la nécessité de tenir compte des effets dus à l'existence de gradients dans les études appliquées relatives par exemple aux jauges à effet Hall et magnétorésistives.

L'importance de ces questions a été actualisée au cours de ces dernières années, d'une part, par les recherches concernant le comportement des semiconducteurs dans des conditions extrémales (champs E et H forts et très forts, températures basses et très basses, etc.) et, d'autre part, par la grande extension des applications des semiconducteurs à grande mobilité des porteurs de

charge. Dans ce dernier cas les inhomogénéités du cristal font apparaître des effets parasites dont l'intensité peut être des centaines et des milliers de fois plus forte que celle de l'effet utile, prévu par la théorie pour un cristal homogène.

Les défauts de surface

Les surfaces extérieures délimitant un cristal sont des perturbations naturelles du potentiel périodique d'un réseau cristallin. La rupture du réseau cristallin à la frontière d'un cristal fait apparaître de nouveaux états électroniques dont les fonctions d'onde s'estompent à mesure que l'on pénètre plus avant dans la masse du cristal [595]. Une autre cause de l'apparition d'états électroniques de surface peut être l'existence de liaisons covalentes non saturées d'atomes superficiels (niveaux de Shockley) [596], ainsi que les perturbations de la périodicité du potentiel à proximité de surfaces contaminées par des atomes ou des molécules adsorbées [597-600].

La charge électrique qui sature les états électroniques de surface fait apparaître un champ électrique et c'est précisément l'existence de ce champ qui détermine la manifestation de nombreux effets sensibles à l'état de surface du cristal et qui sont décrits en détail dans [601, 602]. Les phénomènes superficiels se manifestent d'une manière particulièrement nette dans le cas d'une surface développée des lingots polycristallins. Les joints entre les grains d'un polycristal constituent des régions fortement perturbées du réseau cristallin. Les grains y sont délimités par des surfaces de forme quelconque. Puisqu'une élévation de température accroît la mobilité des atomes, certains grains commencent à grossir aux dépens des grains avoisinants (phénomène de recristallisation secondaire).

Si deux régions identiques d'un monocristal sont désorientées l'une par rapport à l'autre, mais sont appo-

sées de telle manière que la frontière commune aux deux blocs est un plan de symétrie par réflexion, ces blocs constituent une macle.

Les particularités des cristaux comportant des blocs exercent une influence déterminante sur les propriétés électriques, mécaniques et autres des lingots polycristallins. Les études physico-chimiques montrent que les joints entre les grains d'un lingot polycristallin présentent une plus forte réactivité chimique du fait que la concentration des impuretés y est plus grande ou plus petite que dans la masse des grains.

Interactions des défauts dans les cristaux

L'étude des interactions des défauts du réseau cristallin d'un solide permet d'interpréter différentes particularités de leur comportement et des processus dont ils sont le siège (répartition des impuretés parmi les sites du réseau, la solubilité des impuretés, la formation d'associations neutres ou portant des charges électriques, les questions relatives à la diffusion et à l'autodiffusion dans les cristaux, etc.).

Dans [188] on décrit d'une façon détaillée les interactions entre les différents défauts du premier groupe, c'est-à-dire les atomes interstitiels, les atomes de substitution et les lacunes.

Dans [603] on présente les résultats d'une étude des interactions des donneurs interstitiels Li^+ et des accepteurs de substitution Ga^- dans des cristaux de Ge; ces interactions correspondent à la réaction

$$Li_i^+ + Ga_{Ge}^- \rightleftarrows LiGa$$

On pouvait s'attendre à ce que l'incorporation du Li dans des cristaux de Ge de type *p* (préalablement dopés au Ga) pourrait augmenter la mobilité de Hall (dans le

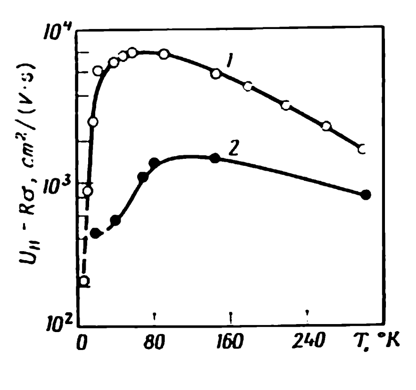


Fig. I.7

domaine de la diffusion des porteurs par les impuretés ionisées), puisque la formation de complexes neutres LiGa, diffusant faiblement les porteurs, élimine deux centres chargés à fort pouvoir de diffusion. L'expérience a en effet montré qu'à 40 K un cristal de Ge dopé au Ga ($N_{Ga} \approx 3 \cdot 10^{17}$ cm^{-3}) et au Li ($N_{Li} \approx 2{,}8 \cdot 10^{17}$ cm^{-3}) (donc une teneur totale d'impureté $N_{Li} + N_{Ga} \approx$ $\approx 5{,}8 \cdot 10^{17}$ cm^{-3}) possédait une mobilité 16 fois plus grande qu'un cristal ne renfermant que du Ga ($N_{Ga} \approx$ $\approx 3 \cdot 10^{17}$ cm^{-3}) (courbe *2*, fig. 1.7) [603].

A la différence de l'étude [603] où on n'a considéré que la formation de complexes binaires dans le Ge, renfermant du Li et une impureté à caractère d'accepteur prononcé, dans [604] on examine différents cas de formation de complexes binaires chargés [Li^+Zn^{-2}] et de complexes neutres [$(Li^+)_2Zn^{-2}$] dans des cristaux de Ge dopés au Li et Zn. On montre que dans ces cristaux doublement dopés la mobilité de Hall est plus grande que dans les cristaux ne renfermant que du Zn; ces résultats sont illustrés par la fig. I.8 représentant la variation thermique des mobilités de Hall de ces deux groupes de cris-

taux [604]: la droite *1* correspond aux cristaux renfermant simultanément du Zn ($N_{Zn} \approx 8{,}5 \cdot 10^{15}$ cm^{-3}) et du Li ($N_{Li} \approx 1{,}45 \cdot 10^{16}$ cm^{-3}), la droite *2* aux cristaux dopés au Zn ($N_{Zn} \approx 8{,}5 \cdot 10^{15}$ cm^{-3}) dont la concentration des trous était égale à $p = 2N_{Zn} = 1{,}7 \cdot 10^{16}$ cm^{-3}.

La relaxation de la conductivité électrique déterminée par la cinétique de formation d'états correspondant aux complexes binaires et ternaires a été étudiée tant du point de vue théorique qu'expérimental dans [604]. Dans [605] on a cherché à déterminer l'influence qu'exerce la formation de complexes binaires (dans le Ge dopé au Ga) et de complexes ternaires (dans le Ge dopé au Zn) sur la solubilité du Li dans le Ge. Dans cette étude (de même que dans une étude antérieure sur le Si [603]), on a confirmé par l'expérience que la formation de paires donneur-accepteur entraîne une augmentation de la solubilité limite de l'une ou de l'autre des impuretés. Les données factuelles obtenues dans [605] rendent possible

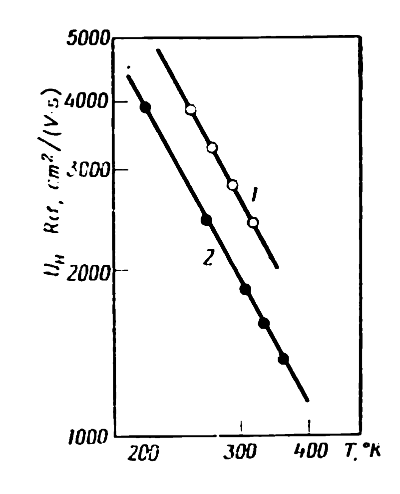


Fig. I.8

la détermination de la variation thermique de la solubilité réelle du Li dans le Ge pur.

On a montré dans [606] que la solubilité du Sb dans les cristaux de Ge s'accroît notablement en présence du Ga incorporé dans le réseau cristallin du Ge. En saturant le Ge liquide par de l'antimoniure de gallium (GaSb) on a réussi à produire des cristaux de Ge avec une concentration $N_{Ga} \approx 4{,}83 \cdot 10^{20}$ cm^{-3} et une concentration $N_{Sb} \approx 2{,}36 \cdot 10^{20}$ cm^{-3}.

A mesure que l'on élève la température, l'établissement de l'équilibre déterminé par la diffusion d'ions entre lesquels s'établit une interaction électrostatique, sera influencé par le processus de la dissociation thermique des associations ioniques binaires ou ternaires. C'est par cela que l'on introduit dans les solutions solides Ge-Ga et Ge-Zn une certaine quantité de Li ; les ions Li^+ possèdent une grande mobilité contribuant à réaliser l'état d'équilibre susmentionné à des températures relativement basses. On peut tout aussi bien remplacer le Li par d'autres impuretés, caractérisées par une grande mobilité de leurs ions dans les réseaux cristallins de Ge et de Si (par exemple Cu, Fe, Au) [603].

C'est en tenant compte des interactions entre les défauts que l'on arrive à expliquer pourquoi les recuits isochrones des cristaux de Ge dopés par As + Si provoquent d'abord un accroissement de la mobilité de Hall des porteurs (aux températures inférieures à 430 K environ) puis celle-ci décroît lorsque la température croît jusqu'à 510 K, puis reste invariable lorsque la température s'élève encore jusqu'à 560 K [402].

La formation d'associations ioniques (binaires et ternaires) provoque une diminution de la vitesse de diffusion, puisque les ions liés sont moins mobiles que les ions isolés. La théorie des interactions donneur-accepteur et de l'influence exercée par les paires ioniques sur les processus de diffusion des impuretés dans les semiconducteurs est développée dans [603] et [113].

Plusieurs chapitres de la monographie fondamentale de Kröger [607] sont consacrés à une analyse poussée des interactions des défauts dans les semiconducteurs, et ces mêmes questions sont également traitées dans [188, 436 et 608].

I.4. La dynamique du réseau cristallin

Il est bien connu que les corps solides opposent une certaine résistance aux déformations provoquées par des efforts de tension et de compression. Il existe donc entre les particules formant le solide des forces d'attraction et des forces de répulsion. Lorsque la distance interatomique r_0 correspond à l'équilibre, ces deux forces opposées se font équilibre. Puisque tous les atomes formant le cristal sont reliés entre eux par des forces élastiques, tout atome qui sera déplacé de sa position d'équilibre commencera à effectuer des mouvements oscillatoires et excitera de ce fait un mouvement oscillatoire d'autres atomes. Les vibrations de plus courtes longueurs d'onde qui sont ainsi produites seront caractérisées par une longueur d'onde égale au double de la distance interatomique, tandis que la longueur d'onde des vibrations des plus grandes longueurs d'onde sera égale au double de la longueur du cristal considéré.

Toute direction de propagation d'une onde élastique dans un réseau cristallin est caractérisée par l'existence de deux polarisations transversales et d'une polarisation longitudinale [49, 609].

Les ondes élastiques se propageant dans les corps cristallins sont généralement définies par les paramètres suivants:

1) la longueur d'onde λ et la direction de sa propagation (bien souvent on utilise la grandeur k (ou q) $= \frac{1}{\lambda}$ que l'on appelle vecteur d'onde. Le vecteur d'onde détermine le sens de propagation de l'onde);

2) le sens de la polarisation de l'onde p_i, avec $i = 1, 2, 3$ ($p_1 \parallel k$; $p_{2,3} \perp k$, i.e. une polarisation longitudinale et deux polarisations transversales);

3) la fréquence $\nu = \nu(k, p)$;

4) la vitesse de phase $\left(v_{ph} = \frac{\nu}{k} = \nu\lambda\right)$ ou la vitesse de groupe $\left(v_{gr} = \frac{\partial \nu_i}{\partial k}\right)$ de la propagation (dans le cas d'ondes non monochromatiques).

Avant d'aborder la description des vibrations se manifestant dans un réseau cristallin il est opportun d'exposer quelques fondements de la théorie des ondes élastiques en considérant quelques exemples particulièrement simples.

Considérons pour commencer une tige élastique homogène (de densité ρ_0 et de longueur l) et admettons que chacun de ses éléments ne peut subir un déplacement u que dans la direction x, le long de son axe (on ne considérera donc pas pour simplifier les choses les déplacements de ces mêmes élements dans une direction perpendiculaire à la direction de propagation de l'onde) [610]. Posons qu'à l'instant $t = 0$, l'une des extrémités de la tige (l'extrémité gauche par exemple) a été soumise pendant un temps court à l'action d'une force suffisante pour provoquer le déplacement de cette extrémité dans la direction de l'axe de la tige. La déformation de compression élastique produite se propagera de gauche à droite le long de la tige sous la forme d'une onde élastique conformément à l'équation

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = v^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}, \tag{I.1}$$

avec

$$v_0 = \sqrt{\frac{c}{\rho_0}}, \tag{I.2}$$

c étant le coefficient d'élasticité (module de Young).

Il est essentiel de noter que la vitesse de propagation de l'onde élastique v_0 est indépendante de la fréquence (elle croît avec la valeur de la constante élastique et diminue lorsque la densité de la tige augmente). La solution de l'équation I.1 est de la forme

$$u \sim e^{i(\omega t \pm kx)}, \qquad (I.3)$$

avec $\omega = kv_0$ et $k = \frac{2\pi}{\lambda}$.

Après réflexion sur la face terminale de l'extrémité droite de la tige (qui est fixe), l'impulsion de compression rebrousse chemin et au bout d'un temps

$$T_l = \frac{2l}{v_0} = 2l \sqrt{\frac{\rho_0}{c}} \qquad (I.4)$$

atteint l'extrémité gauche. Dans une tige parfaitement élastique (et fixée aux deux extrémités d'une manière parfaitement rigide, donc dans les conditions excluant toute perte d'énergie), le processus du va-et-vient de l'impulsion se répéterait à des intervalles de temps réguliers égaux à T_l, ce qui signifie que la tige serait le siège de vibrations mécaniques périodiques, dont la fréquence angulaire aurait la valeur

$$\omega_l = \frac{2\pi}{T_l} = \frac{\pi}{l} \sqrt{\frac{c}{\rho_0}}. \qquad (I.5)$$

Dans les conditions réellement existantes les pertes d'énergie sont inévitables dans toute tige et le processus ne se reproduit qu'imparfaitement, de sorte qu'on ne peut parler que d'oscillations amorties, qui ne peuvent être parfaitement périodiques.

Les vibrations élastiques dont il a été question dans l'exemple d'une tige diffèrent notablement des oscillations harmoniques. Dans toute section de cette tige les vibrations apparaissent deux fois par période (T_l) et durent un temps $\tau \ll T_l$, les intervalles de temps s'écoulant entre deux compressions consécutives en deux sections distinctes sont différents.

Si on néglige les pertes d'énergie dans la tige, on peut assimiler les vibrations anharmoniques à des vibrations périodiques. Ceci permet de représenter toute variation de compression ou de vitesse de propagation en une section quelconque de la tige par un spectre formé par des harmoniques dont les périodes sont un nombre entier de fois plus petites que T_l (et dont les fréquences sont donc multiples de la fréquence fondamentale: $\omega_s = s\omega_l$, s étant un nombre entier). Le processus de la propagation d'une impulsion de compression le long de la tige peut alors être considéré comme une superposition d'ondes de compression harmoniques générées par les composantes harmoniques du spectre de la force appliquée, et se propageant dans la tige à une seule et même vitesse v_0. Les ondes qui se propageant dans des sens opposés satisfont aux conditions aux limites donneront naissance à des ondes stationnaires. Dans le cas d'une tige cylindrique aux deux extrémités de laquelle sont valables les mêmes conditions aux limites, on peut écrire:

$$\frac{1}{2} \cdot \lambda_s \cdot s = l, \tag{I.6}$$

avec

$$\lambda_s = 2\pi \frac{v_0}{\omega_s}; \tag{I.7}$$

$$\omega_s = s\omega_l = s\frac{\pi}{l}\sqrt{\frac{c}{\rho_0}}. \tag{I.8}$$

Comme les deux extrémités de la tige sont fixes, c'est là que se situeront les nœuds des ondes stationnaires de déplacement et les ventres de l'onde stationnaire de déformation.

Nous voyons donc que l'application d'une brève impulsion fait apparaître dans une tige élastique des vibrations qui sont la résultante de la superposition d'ondes stationnaires. Ces ondes stationnaires représentent les vibrations propres (ou normales) d'une tige

élastique. Les fréquences correspondantes de ces vibrations sont appelées fréquences normales ou propres.

Considérons maintenant la propagation d'ondes élastiques dans une chaîne linéaire constituée par des atomes identiques de masse M, disposés à égale distance a les uns des autres. Désignons par u_n le déplacement que subit par rapport à sa position d'équilibre le n-ième atome. En ne tenant compte que des interactions entre les plus proches voisins, la force F_n appliquée à l'atome considéré peut être représentée par

$$F_n = \beta (u_{n+1} - u_n) - \beta (u_n - u_{n-1}), \quad (I.9)$$

où β est la constante de force. Dans le cadre de l'approximation macroscopique une chaîne linéaire d atomes peut être assimilée à une corde de densité linéaire $\rho = \frac{M}{a}$ (puisqu'on trouve $1/a$ atomes par unité de longueur) dont le coefficient d'élasticité est $c = \beta a$.

Tenant compte de (I.9), écrivons l'équation de mouvement du n-ième atome sous la forme de la 2ième loi de Newton:

$$M \frac{d^2 u_n}{dt^2} = \beta (u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n). \quad (I.10)$$

Trouvons cette solution qui sera de la forme:

$$u_n = \xi e^{i(\omega t + kna)}, \quad (I.11)$$

puisque na a une signification proche de celle de x, que nous avons déjà utilisée dans le cas d'une tige cylindrique continue. En portant (I.11) dans (I.10) il est facile de se rendre compte que la forme de la solution qui nous intéresse satisfera à l'équation (I.10) dans le cas où

$$-\omega^2 M = \beta (e^{ika} + e^{-ika} - 2).$$

Or comme $e^{ika} + e^{-ika} - 2 = (e^{\frac{ika}{2}} - e^{-\frac{ika}{2}})^2 = -4 \sin^2 \left(\frac{ka}{2}\right)$, l'expression (I.11) pourra être une solu-

tion de l'équation (I.10) si

$$\omega = \pm \left(\frac{4\beta}{M}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{ka}{2}\right). \qquad \text{(I.12)}$$

Le graphique de l'équation de dispersion (I.12) (fig. I.9) représente : a) la courbe de dispersion $\omega = \omega(\vec{k})$ d'une chaîne linéaire d'atomes, tous de masse M et disposés à égale distance les uns des autres ; b) les branches optique et acoustique de la fonction $\omega = \omega(\vec{k})$ d'une chaîne linéaire constituée par des atomes de deux espèces différentes et donc de masses différentes.

Ces résultats montrent que dans une chaîne linéaire composée d'atomes discrets ω n'est plus proportionnelle au nombre d'onde k, comme c'est le cas pour un milieu continu, mais dépend de k selon une loi plus compliquée. En outre la fréquence maximum

$$\omega_m = 2\sqrt{\frac{\beta}{M}}$$

des ondes se propageant dans une chaîne linéaire constituée par des atomes identiques correspond aux valeurs

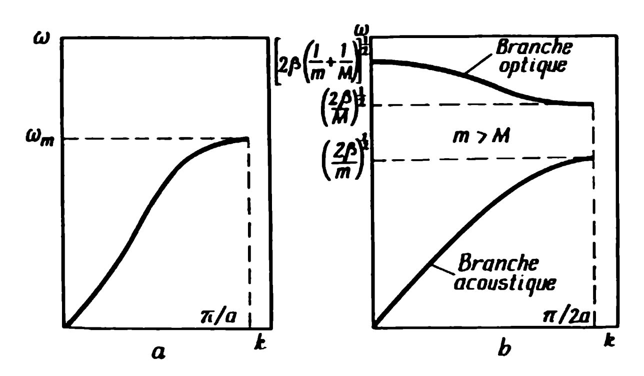


Fig. I.9

$k_m = \pm \frac{\pi}{a}$. Lorsque k varie dans les limites $-\frac{\pi}{a} \leqslant k \leqslant \leqslant +\frac{\pi}{a}$, les fréquences ω présentent toutes les valeurs possibles ; si en effet k prend une valeur extérieure aux limites indiquées, il suffit d'en soustraire une quantité multiple du nombre entier $\frac{2\pi}{a}$ pour revenir à une valeur de k située entre les limites présentes. On notera en particulier que lorsque $\omega = \omega_m$ la solution de notre équation représentera non pas des ondes progressives (I.11), mais des ondes stationnaires:

$$u_n = \xi e^{i\omega t} e^{in\pi} = \xi e^{i\omega t} \cos n\pi.$$

Lorsque k est petit, donc aux longueurs d'onde qui sont grandes vis-à-vis des distances a entre les atomes de la chaîne linéaire considérée, le caractère discret de sa structure ne pourra pas se manifester, puisque lorsque k est petit $\sin\left(\frac{ka}{2}\right) \cong ka/2$ et l'équation de dispersion (I.12) peut s'écrire :

$$\omega \cong \left(\frac{\beta}{M}\right)^{1/2} ka = \left(\frac{c}{\rho_0}\right)^{1/2} k = v_0 k, \qquad \text{(I.13)}$$

et on retrouve donc l'équation établie pour une tige cylindrique.

La structure discrète de la chaîne d'atomes n'exerce une influence notable sur la propagation des ondes que dans le cas où la valeur de k de ces ondes devient commensurable à k_m.

Considérons maintenant une chaîne linéaire composée d'atomes de deux espèces, donc de masses différentes ($m \neq M$), disposés à une distance a les uns des autres. Posons que les atomes de masses m et M occupent alternativement les nœuds pairs et impairs de la chaîne. En ne tenant compte que des interactions entre les plus proches voisins, les équations de mouvement de ces deux

espèces d'atomes s'écriront :

$$m \frac{d^2 u_{2n}}{dt^2} = \beta \left(u_{2n+1} + u_{2n-1} - 2u_{2n} \right); \qquad \text{(I.14)}$$
$$M \frac{d^2 u_{2n+1}}{dt^2} = \beta \left(u_{2n+2} + u_{2n} - 2u_{2n+1} \right).$$

Nous rechercherons des solutions ayant la forme :

$$u_{2n} = \xi e^{i(\omega t + 2nka)};$$
$$u_{2n+1} = \eta e^{i[\omega t + (2n+1)ka]}. \qquad \text{(I.15)}$$

En portant (I.15) dans (I.14) il vient :

$$-\omega^2 m\xi = \beta\eta \left(e^{-ika} + l^{-ika} \right) - 2\beta\xi; \qquad \text{(I.16)}$$
$$-\omega^2 M\eta = \beta\xi \left(e^{ika} + e^{-ika} \right) - 2\beta\eta.$$

Ce système d'équations homogène en ξ et η ne peut avoir une solution originale que dans le cas où le déterminant formé par les coefficients figurant devant ξ et η sera égal à zéro :

$$\begin{Vmatrix} 2\beta - m\omega^2 & -2\beta \cos ka \\ -2\beta \cos ka & 2\beta - M\omega^2 \end{Vmatrix} = 0, \qquad \text{(I.17)}$$

ce qui donne

$$\omega^2 = \beta \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) \pm \left[\left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)^2 - 4 \frac{\sin^2 ka}{mM} \right]^{1/2}. \qquad \text{(I.18)}$$

Lorsque k est petit l'équation se réduit à :

$$\omega^2 = 2\beta \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) \qquad \text{(I.19)}$$

et

$$\omega^2 = \frac{2\beta}{m + M} k^2 a^2, \qquad \text{(I.20)}$$

et lorsque $k = \frac{\pi}{2a}$

$$\omega^2 = \frac{2\beta}{m} \qquad \text{(I.21)}$$

et

$$\omega^2 = \frac{2\beta}{M}. \tag{I.22}$$

Les courbes de dispersion $\omega(k)$ correspondant à l'équation (I.18) sont représentées fig. (I.9, *b*) et montrent qu'à toute valeur du nombre d'onde correspondent deux oscillations de fréquences sensiblement différentes. L'une des branches de la fig. I.9, *b* correspond au signe « + » de l'équation (I.18), l'autre au signe « — » de cette même équation. Donc la relation entre la fréquence et le nombre d'onde d'une chaîne linéaire discrète constituée par deux espèces d'atomes se scinde en deux branches : une branche acoustique (pour laquelle $k \to 0$ et $\omega \to 0$) et une branche optique (dont la partie initiale correspond à la région infrarouge du spectre, donc à une fréquence $\omega \approx 10^{13}$ s^{-1}).

Dans la gamme optique des oscillations les atomes d'espèces différentes oscillent en opposition de phase, de telle sorte que leur centre de masse reste immuable dans leur cellule. Dans le cas où les particules d'espèces différentes sont des ions portant des charges de signes opposés, leurs déplacements mutuels peuvent être excités par le champ électrique alternatif d'une onde lumineuse (c'est précisément pour cette raison que la branche correspondante du spectre de dispersion a reçu le nom de branche optique).

L'absence de toute solution à l'équation de la propagation d'ondes dans un réseau biatomique, aux fréquences comprises entre $\sqrt{\frac{2\beta}{m}}$ et $\sqrt{\frac{2\beta}{M}}$ témoigne de l'existence d'une bande d'énergies interdites aux fréquences correspondant à la frontière de la première zone de Brillouin $\left(k = \frac{\pi}{2a}\right)$, donc aux valeurs de k satisfaisant à la loi de reflexion de Bragg.

La branche optique des oscillations n'est pas nécessairement liée à une différence de masse des atomes.

Lorsque le système est composé d'atomes de même masse, mais les distances entre les molécules (ou entre les atomes d'une molécule) sont inégales, les oscillations optiques peuvent apparaître puisque dans ces conditions les coefficients de couplage élastique entre les atomes sont différents. Ces conditions particulières requises pour l'apparition d'une branche optique des vibrations se trouvent réalisées par exemple dans le cas d'un cristal constitué par des molécules liées entre elles par des forces de Van der Waals, tandis qu'au sein des molécules les liaisons interatomiques sont covalentes, ou bien encore lorsque le réseau cristallin est un réseau assez complexe (comme le réseau diamant du Si, du Ge, ou les réseaux d'autres corps solides).

La fig. I.10 représente le spectre des vibrations du réseau du Ge dans les directions cristallographiques [111] et [100], qui a été déterminé par l'étude de la diffusion des neutrons lents [628]. Les courbes inférieures sont les branches acoustiques doublement dégénérées. Pour plus de détails sur la propagation des ondes élastiques dans les réseaux bidimensionnels on pourra consulter différents ouvrages [612-614].

Les résultats présentés ci-dessus peuvent être généralisés aux cas de réseaux bi et tridimensionnels [615]. Pour des cristaux à trois dimensions comportant un atome par maille élémentaire, on ne trouve que des vibrations acoustiques. A toute valeur donnée de k (définie en module et en direction) correspondent trois branches : une vibration longitudinale et deux vibrations transversales. La force de rappel élastique est plus grande dans le cas de vibrations longitudinales que dans celui de vibrations transversales et de ce fait la fréquence des vibrations transversales est plus petite. Cela tient à ce que les vibrations longitudinales se propagent par compression et dilatation successives, tandis que les vibrations transversales par des forces de cisaillement. Lorsque les longueurs d'onde sont courtes la distinction entre

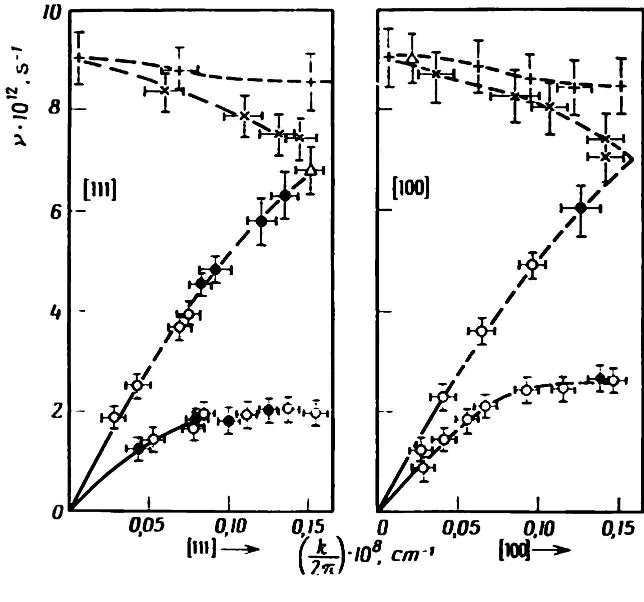


Fig. I.10

ondes longitudinales et transversales commence à s'estomper, puisque dans ces conditions le vecteur polarisation forme avec la direction de propagation des ondes un angle différent de 0 ou de 90°.

Dans les cristaux de structures plus compliquées (N atomes par maille élémentaire) on trouve trois branches de vibrations acoustiques (telles que tous les atomes d'une cellule élémentaire vibrent ensemble d'une seule pièce) et 3 (N — 1) branches optiques, correspondant aux vibrations intracellulaires (intramoléculaires).

Ces considérations très générales servent de fondement à ce qu'on appelle l'approximation harmonique de la théorie de vibration des réseaux cristallins. Une des principales hypothèses que l'on admet dans le cadre de

cette approximation est l'hypothèse du caractère quasi élastique des forces interatomiques. Cependant les forces d'interactions interatomiques ne peuvent pas toujours être considérées comme quasi élastiques. Dans ce dernier cas les conditions de l'approximation harmonique ne sont plus remplies et les équations décrivant les vibrations du réseau cristallin et tenant compte de leur anharmonisme seront non linéaires; les solutions approchées de ces équations ne pourront donc plus être représentées comme une superposition de vibrations harmoniques simples. Les solutions de ces équations comportent des termes caractérisant les interactions des ondes, ce qui dans le cadre de la théorie quantique de ces processus équivaut à des interactions entre phonons. Pour la description de certains processus dont les cristaux sont le siège les corrections anharmoniques sont absolument inutiles, mais pour d'autres ces corrections déterminent l'existence même de ces processus.

La statistique des phonons

On appelle phonons les excitations énergétiques élémentaires $\hbar\omega$ des vibrations propres (ou normales) du réseau. Lorsque les électrons de conduction interagissent avec les vibrations de réseau, l'énergie de l'électron ne peut varier que de $\pm\hbar\omega$, et son impulsion de $\hbar k$ (conséquence de la première approximation de la théorie des perturbations). Dans les processus de conductibilité thermique les phonons se comportent comme les électrons (à cela près qu'à toute collision doivent participer trois phonons*). Ce comportement des phonons dans les processus auxquels ils prennent part permet de les considérer comme des quasi-particules, caractérisées par une énergie $\hbar\omega$ et une impulsion $\hbar k$. On dit que les phonons sont des

* On remarquera que dans la diffusion des électrons par les vibrations de réseau, les vibrations zéro ne prennent aucune part.

quasi-particules et non des particules tout court parce qu'ils ne se comportent pas comme un « gaz » de vraies particules. C'est ainsi que lorsque les phonons interagissent entre eux ou entrent en interaction avec des électrons, de nouveaux phonons peuvent être créés, ou bien ils peuvent disparaître. D'autre part si le volume V et la température T sont fixés le nombre de phonons est déterminé par la condition du minimum d'énergie libre:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{TV} = \mu = 0, \qquad (I.23)$$

où μ représente le potentiel chimique. Dans le cas de particules usuelles, les variables V, T et N (nombre de particules) sont indépendantes.

Lorsqu'on considère les phonons on utilisera non pas la notion d'impulsion, mais celle de quasi-impulsion, puisque dans ce cas $\vec{k}$ présente différentes particularités, notamment $\vec{k}$ et $\vec{k} + 2\pi \vec{b}_g$ ($\vec{b}_g$ est le vecteur du réseau réciproque) sont physiquement équivalents.

Les phonons sont dénués de spin et obéissent donc à la statistique de Bose-Einstein, selon laquelle le nombre moyen de particules douées d'une énergie $\mathscr{E}$ se trouvant dans une cellule de volume h^3 de l'espace de phase est égal dans les conditions d'un équilibre statistique à [616]:

$$n = \left(e^{\frac{\mathscr{E}-\mu}{k_0T}} - 1\right)^{-1}. \qquad (I.24)$$

Puisque pour les phonons $\mathscr{E} = \hbar\omega$ et $\mu = 0$, on écrira:

$$N = \left(e^{\frac{\hbar\omega}{k_0T}} - 1\right)^{-1}. \qquad (I.25)$$

L'équation (I.25) montre que le nombre N de phonons contenus dans une cellule de l'espace de phase lorsque $k_0T \gg \hbar\omega$ est égal à $N \approx \frac{k_0T}{\hbar\omega}$ et lorsque $k_0T \ll \hbar\omega$ à $N \approx e^{-\frac{\hbar\omega}{k_0T}}$.

Le nombre de phonons renfermés dans un volume V et dont l'énergie est comprise entre $\hbar\omega$ et $\hbar(\omega + d\omega)$ est égal à $dN_\omega = \bar{N} dz$, dz étant le nombre d'états quantiques des phonons correspondant à cet intervalle d'énergie. En posant que la quasi-impulsion des phonons est $p = \hbar k = \frac{\hbar\omega}{v_0}$, on peut démontrer [612] que le nombre dz d'états quantiques, ou ce qui revient au même le nombre de mailles élémentaires $(2\pi\hbar)^3$, correspondant à un intervalle dp est égal à :

$$dz = 3\,\frac{4\pi p^2\,dpV}{(2\pi\hbar)^3} = 3\,\frac{V}{2\pi^2 v_0^3}\,\omega^2\,d\omega. \qquad \text{(I.26)}$$

Le facteur 3 tient compte de l'existence d'une polarisation longitudinale et de deux polarisations transversales des phonons. On écrira donc

$$dN_\omega = \bar{N}\,dz = 3\,\frac{V}{2\pi^2 v_0^3}\,\frac{\omega^2\,d\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_0 T}} - 1}. \qquad \text{(I.27)}$$

L'énergie de ces phonons sera :

$$d\mathscr{E}_\omega = \hbar\omega\,dN_\omega = \frac{3\hbar V}{2\pi^2 v_0^3}\,\frac{\omega^3\,d\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_0 T}} - 1}. \qquad \text{(I.28)}$$

Le nombre total de phonons dans un volume V et leur énergie totale peuvent être calculés en intégrant (I.27) et (I.28) :

$$N = \int dN_\omega = \frac{3V}{2\pi^2 v_0^3}\int_0^{\omega_m}\frac{\omega^2\,d\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_0 T}} - 1} = \frac{3V}{2\pi^2 v_0^3}\left(\frac{k_0 T}{\hbar}\right)^3\int_0^{\theta/T}\frac{x^2\,dx}{e^x - 1} \qquad \text{(I.29)}$$

et

$$\mathscr{E} = \int d\mathscr{E}_\omega = \frac{3\hbar V}{2\pi^2 v_0^3}\int_0^{\omega_m}\frac{\omega^3\,d\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_0 T}} - 1}, \qquad \text{(I.30)}$$

avec $\hbar\omega_m = k_0\theta$; $\theta = \hbar\omega_m/k_0$ est la température de Debye.

Il ressort de l'équation (I.29) que lorsque $T \ll \theta$ (on peut alors poser que la limite supérieure de l'intégrale est ∞) le nombre de phonons est $N \sim VT^3$. Dans le deuxième cas limite $T \gg \theta$ (on peut alor remplacer l'expression $e^x - 1$ figurant sous le signe d'intégrale par x), $N \sim VT$.

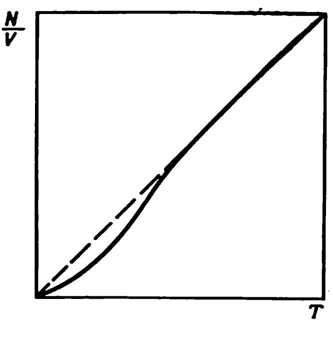


Fig. I.11

La relation $\frac{N}{V} = f(T)$ peut donc être représentée par la courbe de la fig. I.11.

L'expression (I.30) permet de constater qu'à toute température T l'énergie totale des vibrations thermiques du réseau cristallin est représentée par la somme des énergies réparties parmi ses différentes vibrations propres. Connaissant l'énergie totale $\mathscr{E}$ des vibrations thermiques d'un cristal on peut calculer sa capacité thermique et ses autres caractéristiques thermodynamiques.

La majorité des processus de diffusion se manifestant dans des cristaux de très grande pureté (dont la connaissance est très importante pour l'interprétation des divers effets cinétiques volumiques) sont directement déterminés par le caractère spécifique des interactions entre les porteurs de charge et les vibrations thermiques du réseau. Une information précise concernant le spectre de dispersion du réseau cristallin est indispensable pour interpréter correctement différents problèmes que pose l'étude des propriétés optiques, électriques et thermiques des semiconducteurs.

Tous les éléments semiconducteurs du groupe IV [C (diamant), Si, Ge, α-Sn (étain gris)] forment des cris-

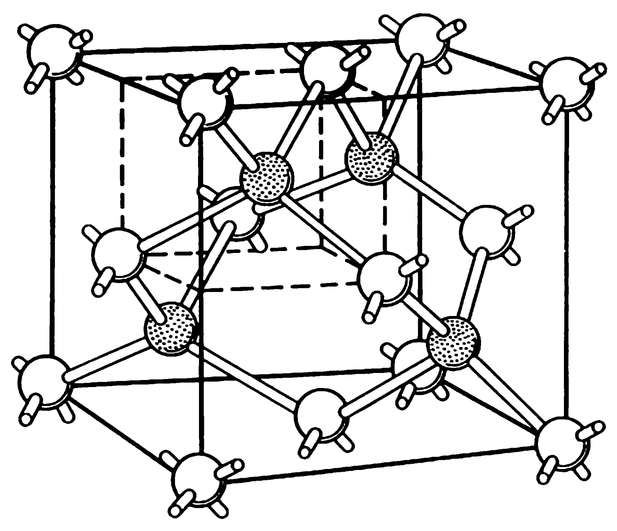


Fig. I.12

taux à réseau diamant ; le réseau diamant est produit par l'interprétation de deux sous-réseaux cubiques à faces centrées, décalés l'un par rapport à l'autre de $\frac{1}{4}a$, $\frac{1}{4}a$, $\frac{1}{4}a$ (fig. I.12). La cellule élémentaire de ce réseau comporte huit atomes [188]. Quatre de ces atomes appartiennent en propre à une cellule élémentaire isolée ; chacun des six atomes situés aux centres des faces sont communs à deux cellules élémentaires et donc à la cellule considérée n'appartient que la moitié de ces six atomes ; chacun des huit atomes occupant les sommets du cube élémentaire appartient simultanément à huit cellules avoisinantes et donc 1/8 seulement appartient à la cellule considérée. Donc si on considère un rapport dont le dénominateur représente la fraction d'atome qui revient en propre à la cellule considérée, et le numérateur représente le

nombre d'atomes qu'elle contient, le nombre d'atomes que comporte la cellule élémentaire du réseau diamant sera : $\frac{4}{1} + \frac{6}{2} + \frac{8}{8} = 8$.

En s'appuyant sur la théorie des interactions des neutrons avec les réseaux cristallins [618-622] et sur les résultats de recherches expérimentales [623-627] il a été établi qu'il était possible d'obtenir des données factuelles relatives à la loi de dispersion $\omega = \omega(\vec{k})$ des vibrations propres d'un réseau cristallin, par une analyse de la répartition selon les énergies des neutrons lents (monochromatiques dans le faisceau incident) diffusés par le cristal.

Une détermination directe des fréquences des vibrations propres d'un réseau cristallin peut être obtenue à partir des données des études neutronographiques; cependant pour établir une corrélation entre les différents groupes de neutrons diffusés et la nature des phonons acoustiques et optiques d'un sens de polarisation donné, il est nécessaire d'effectuer une analyse théorique des résultats expérimentaux. Dans [628] pour déterminer $\omega(\vec{k})$ dans les directions ⟨100⟩ et ⟨111⟩ des cristaux de Ge, on a fait appel à une théorie assimilant les atomes du réseau à des centres ponctuels [629] qui n'interagissent qu'avec leurs plus proches voisins. En comparant les résultats de calculs théoriques fondés sur [629] avec les courbes de dispersion $\omega(\vec{k})$ expérimentales obtenues par mesure de l'absorption dans l'infrarouge [631] et par diffusion de neutrons lents [628, 630], on a constaté que la théorie ne décrit pas adéquatement les résultats expérimentaux. Il est fort possible que cette divergence entre les données théoriques et expérimentales tient à ce que la théorie développée dans [629] ne tient pas compte de l'existence de forces à grandes distances entre les atomes de Ge neutres mais polarisables.

Dans [632] on développe une théorie des vibrations de réseau qui considère que chaque atome peut être traité comme formé par une carcasse et une enveloppe impondérable, liées l'une à l'autre et aux enveloppes des plus proches voisins par des forces quasi élastiques.

En se basant sur de récentes études expérimentales [628, 630, 633, 634] et théoriques [632, 635-637] de la loi de dispersion des vibrations de réseau du Ge (et du Si), on a procédé dans les études [638 et 639] à une révision du procédé de calcul de l'énergie potentielle de réseaux diamant déformés. Dans [639] on analyse les vibrations propres de réseau du Ge en tenant compte de l'interaction des moments dipolaires des couches électroniques P_s^l qui apparaissent par suite du déplacement des noyaux des atomes. Les auteurs de [639] arrivent à la conclusion que la toute première approximation théorique ne tenant compte que des forces à courte distance, de même que l'approximation [640] où on ne retient dans les interactions d'échanges dipolaires que les termes linéaires en P_s^l, sont toutes les deux insuffisantes. La polarisabilité des atomes de Ge et de Si étant grande et le champ interne important, une analyse théorique des vibrations propres de réseau négligeant les interactions P_s^l (comme c'est le cas des approximations utilisées dans [640-643]) doit immanquablement donner lieu à une divergence [632, 639].

Le calcul des vibrations propres de réseaux cristallins du type Ge [639] utilisant une approximation plus serrée (retenant dans les expressions des interactions dipolaires les termes quadratiques en P_s^l) est formellement équivalent à l'approximation développée dans [632]. Les résultats d'un calcul de troisième approximation présentés dans [639], qui tient compte d'interactions d'origine non électrique dans les limites de la deuxième sphère de coordination, concordent déjà mieux avec les données expérimentales que les résultats obtenus dans [632]. Remarquons encore que le procédé de calcul développé

dans [632] n'est applicable à l'analyse de la dispersion que dans les directions cristallographiques le long desquelles les vibrations peuvent être divisées en vibrations purement longitudinales et purement transversales dans ⟨100⟩ et ⟨111⟩ mais que ce procédé n'est pas adapté aux cas correspondants à la direction ⟨110⟩. Partant des considérations théoriques développées dans [638] et [639] on a réussi [644] à calculer les fréquences et les amplitudes des vibrations des atomes dans les cristaux à structure diamant pour $\vec{k} \parallel [110]$. On a constaté alors que quatre branches sur six ne sont ni parallèles ni transversales. Leur identification (lorsque $\vec{k} \parallel [110]$) n'a été possible que grâce à l'existence d'une expression analytique des vibrations et amplitudes propres; mais pour pouvoir classer les branches en branches acoustiques et optiques il aurait fallu savoir comment se comportent les amplitudes lorsque $\vec{k} \to 0$.

Pour pouvoir identifier les fréquences des diverses branches du spectre des vibrations, déterminées par la méthode neutronographique, ainsi que pour décrire d'une manière rigoureuse différents effets cinétiques (par exemple pour effectuer le calcul de la diffusion intervallées des électrons [645]) on doit disposer de données relatives aux: 1) valeurs des amplitudes des vibrations propres du réseau $\vec{p}_s^{\,l} = e\vec{u}_s$ (e est la charge de l'électron, u_s^l le déplacement d'un atome de l'espèce $\binom{l}{s}$); 2) valeurs des coefficients de Fourier du champ d'une charge ponctuelle, dont la connaissance est nécessaire pour le calcul du potentiel électrostatique, déterminé par l'existence de moments dipolaires P_s^l qui apparaissent du fait de la polarisation des enveloppes électroniques. Ces données ont été établies dans [646] (pour $\vec{k} \parallel$ ⟨100⟩, ⟨111⟩, ⟨110⟩). Dans [647] ont été élaborés des procédés permettant de tenir compte d'une manière conséquente des forces à gran-

de distance dans les analyses des vibrations de grandes longueurs d'onde.

Dans les équations de la dynamique d'un réseau constitué par des atomes déformables [638, 639, 644] les fréquences des vibrations $\nu(\vec{k})$ apparaissent sous la forme sans dimensions $\Omega(\vec{k})$ définie par

$$\Omega(\vec{k}) = 2\pi \sqrt{\frac{md^3}{e^2}}\,\nu, \qquad (I.31)$$

où $\vec{k} = d\vec{k}$ est la forme sans dimensions du vecteur d'onde; $m = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ est la masse réduite des atomes formant la maille élémentaire du cristal considéré; $a = 2d$ est le paramètre de réseau.

Lors d'une comparaison des valeurs sans dimensions des fréquences et de certains paramètres de la théorie pour le Ge, le Si et le diamant [648], on a fait remarquer que les valeurs numériques étaient assez peu différentes; par la suite on a exprimé l'idée (en première approximation, bien évidemment) que les courbes de dispersion exprimées en quantités sans dimensions (I.31) devaient être communes à tous les cristaux homéopolaires à réseaux diamant: carbure de silicium, silicium, germanium et étain gris [649]. On a même essayé de justifier cette idée en se référant à ce que les valeurs expérimentales de la capacité thermique C_V des cristaux homéopolaires (diamant [650-652], Si [653], Ge [653, 654] et α-Sn [654]) se présentent comme une fonction universelle de la température exprimée sous forme d'une quantité sans dimensions $\tau = T \cdot \frac{\Omega}{\nu} \cdot 10^{12}$ [649].

Une parfaite justification de l'assertion ci-dessus aurait permis de jeter les bases d'un calcul rapide (bien qu'approché) de différentes grandeurs, telles que la capacité thermique, le taux de diffusion des porteurs de charge par les phonons, etc., ainsi que de prédéterminer

l'allure des courbes de dispersion $\nu(\vec{k})$ et de la capacité thermique $C_V(T)$ des cristaux homéopolaires pour lesquels ces relations n'ont pas encore été établies.

Les courbes de dispersion $\omega(\vec{k})$ qui ont été déterminées dans [655] pour les cristaux de diamant le long des directions $\vec{k} \parallel \langle 100 \rangle$ et $\vec{k}$ $\langle 111 \rangle$ ont cependant montré que le fait que sur la branche acoustique TA il n'existe pas de plateau pour les valeurs de $\vec{k}$ situées près du bord de la zone de Brillouin, conduit à une différence marquée entre le diamant d'une part et le Ge et le Si d'autre part. Ce résultat indique que les forces d'interaction à grande distance jouent dans le diamant un rôle moins notable que dans le Ge et le Si. Se référant à ces résultats dans [656] on a réanalysé les données de [649] et on en a déduit qu'à la différence du Ge et du Si, les branches optiques de la courbe de dispersion du diamant ne se recoupent pas (ω_{LO} passe toujours au-dessus de ω_{TO}, ce qui avait été noté dans [657]), et donc que le diamant n'est pas similaire au Ge et au Si. L'existence de différences notables entre le diamant d'une part et le Ge et le Si d'autre part a été confirmée par l'étude des fréquences propres de ces cristaux le long de directions non symétriques [658].

L'interaction des électrons de conduction avec les vibrations de réseau de toutes les longueurs d'onde dans des semiconducteurs à structure diamant multiellipsoïdaux (Ge et Si de type n), ainsi que la contribution de ces interactions à la variation thermique de la masse effective sont prises en considération dans [659, 660].

Récemment on a élaboré un modèle dynamique des réseaux cristallins du type diamant, tenant compte des caractères covalents des liaisons interatomiques [687]. Utilisant ce modèle on a calculé les courbes de dispersion correspondant aux trois directions de plus grande symétrie dans l'espace $\vec{k}$; ces courbes théoriques sont en bon

accord avec les résultats expérimentaux. Le petit nombre de paramètres utilisés dans la théorie développée dans [687] (quatre au lieu des sept utilisés dans [632] et [648, 656, 658] a facilité la comparaison de ses résultats relatifs à la dispersion et même à l'anomalie du coefficient de dilatation thermique des cristaux de Ge aux basses températures, avec les données expérimentales correspondantes, et c'est un grand succès de cette théorie.

I.5. Les propriétés thermiques des cristaux

La capacité thermique

En thermodynamique on définit la capacité thermique par

$$C = \lim_{\Delta T \to 0} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T}\right) = \frac{dQ}{dT}, \qquad (I.32)$$

autrement dit, la capacité thermiq, e représente la quantité de chaleur qui doit être communiquée à un corps pour élever sa température de 1°. La capacité thermique rapportée à l'unité de masse d'un corps est appelée chaleur spécifique; si l'unité de masse est une mole, on a affaire à la chaleur spécifique molaire; si on la rapporte à l'unité de volume, on définit la capacité thermique volumique. Les unités de mesure utilisées sont: $J/(m^3 \cdot \text{degré})$ et cal/(mole·degré) (hors système d'unités de mesure légal).

Pour tout système thermodynamique dont l'état est déterminé par les paramètres P, V et T, on distingue la capacité thermique à volume constant (C_V) et la capacité thermique à pression constante (C_P)

$$dQ = TdS = dU + PdV, \qquad (I.33)$$

où S est l'entropie et U l'énergie interne. Dans le cas général

$$C \equiv \frac{dQ}{dT} = T\frac{dS}{dT} = \left(\frac{dU}{dT}\right)_V + P\left(\frac{dV}{dT}\right)_P. \qquad (I.34)$$

Dans le cas d'un processus isochore (lorsque $dV = 0$)

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V. \qquad (I.35)$$

Dans le cas d'un processus isobare (lorsque $dP = 0$)

$$C_P \equiv T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_T + P\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \qquad (I.36)$$

Utilisant les identités thermodynamiques bien connues, l'équation (I.36) peut s'écrire:

$$C_P - C_V = -T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2 \Big/ \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T. \qquad (I.37)$$

Comme dans les conditions d'équilibre $(dP/dV)_T < 0$ et $C_V > 0$, on tire de (I.37)

$$C_P > C_V.$$

Pour une mole d'un gaz idéal $C_P - C_V = R$, R étant la constante des gaz.

Les équations (I.34)-(I.36) permettent de donner une définition plus rigoureuse de la capacité thermique: c'est une grandeur proportionnelle à la dérivée de l'entropie du système par rapport à T dans des conditions données. Il s'ensuit également que dans les systèmes à plus d'un constituant ou se trouvant soumis à l'action d'un champ appliqué externe (par exemple d'un champ magnétique ou électrique) le nombre de paramètres indépendants déterminant l'état du système devient plus grand. De ce fait on doit faire apparaître des capacités thermiques convenables (C_H ou C_E) caractérisant la variation thermique de l'entropie du système à H ou E donné.

L'énergie interne d'un solide représente la somme de l'énergie de vibration des particules (constituant ce solide) et de l'énergie potentielle d'interactions entre celles-ci. L'existence d'importantes forces d'interactions atomiques (ou ioniques) dans un cristal entraîne que les vibrations des particules formant le cristal ne sont pas

indépendantes. Cependant à des températures suffisamment élevées, lorsque l'énergie des vibrations devient importante, on peut considérer que les particules sont indépendantes. Comme l'énergie moyenne d'un oscillateur harmonique unidimensionnel simple est égal à kT, dans un cas tridimensionnel $\overline{\mathscr{E}} = 3\,kT$. L'énergie interne totale U_M d'une mole d'un solide simple est égale au produit de $\overline{\mathscr{E}}$ par le nombre N_0 d'oscillateurs contenus dans une mole (N_0 est le nombre d'Avogadro):

$$U_M = N_0 \cdot 3kT = 3RT,$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U_M}{\partial T}\right)_V = 3R \approx 6 \text{ cal} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{degré}^{-1}. \qquad (I.38)$$

La relation (I.38) (connue sous le nom de loi de Dulong et Petit) concorde bien avec les résultats des mesures expérimentales de la capacité thermique totale de nombreux solides dans un intervalle de températures comprises entre l'ambiante et des températures moyennement élevées. Cependant dans le domaine des températures basses ($T \to 0$) la capacité thermique des cristaux non métalliques diminue $\sim T^3$, et celle de cristaux typiquement métalliques $\sim T^1$. La loi en T^3 caractérise la part de la capacité thermique qui est déterminée par les vibrations thermiques d'un réseau à symétrie cubique (ou à symétrie qui en est proche), tandis que la loi en $\sim T^1$ caractérise la capacité thermique déterminée par le gaz de porteurs libres.

Einstein [661, 662] a suggéré un modèle expliquant l'allure de la variation thermique de la capacité thermique aux basses températures. Il admettait qu'on pouvait représenter un cristal sous forme d'un ensemble de N oscillateurs, vibrant indépendamment les uns des autres à une fréquence ν. Cependant à la différence de la théorie classique de la capacité thermique fondée sur l'idée que l'énergie moyenne d'un scillateur harmonique unidimensionnel $\overline{\mathscr{E}} = kT$, dans la théorie quantique d'Eins-

tein l'oscillateur ne peut disposer que d'une énergie qui est un multiple entier de $h\nu$, soit

$$\mathcal{E} = n \cdot h\nu = n \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot 2\pi\nu = n \cdot \hbar\omega,$$

avec $n = 0, 1, 2, \ldots$ Comme dans un état d'équilibre thermique le rapport des nombres caractérisant le taux d'occupation de deux niveaux énergétiques adjacents (n et $n' = n + 1$) est déterminé par

$$e^{-(\mathcal{E}_{n'} - \mathcal{E}_n)/kT} = e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}},$$

la valeur moyenne de l'énergie peut être représentée par

$$\overline{\mathcal{E}} = \frac{\sum\limits_{n=0}^{\infty} n \cdot \hbar\omega \cdot e^{-\frac{n \cdot \hbar\omega}{kT}}}{\sum\limits_{n=0}^{\infty} e^{\frac{-n \cdot \hbar\omega}{kT}}} = \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}. \qquad \text{(I.39)}$$

L'expression (I.39) se réduit à la forme:

$$\overline{\mathcal{E}} \approx kT \quad (\text{avec } kT \gg \hbar\omega) \qquad \text{(I.40)}$$

et

$$\overline{\mathcal{E}} \approx \hbar\omega \cdot e^{-\frac{\hbar \cdot \omega}{kT}} \quad (\text{avec } kT \ll \hbar\omega). \qquad \text{(I.41)}$$

Dans le premier cas ($kT \gg \hbar\omega$) l'énergie d'une mole est:

$$\mathcal{E} = 3N_0\overline{\mathcal{E}} = 3N_0kT = 3RT \quad \text{et} \quad C\frac{d\mathcal{E}}{dT} = 3R,$$

ce qui est conforme à la loi de Dulong et Petit; dans le second cas ($kT \ll \hbar\omega$) l'énergie d'une mole est

$$\mathcal{E} = 3N_0 \cdot \hbar\omega \cdot e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}},$$

et

$$C_V = \frac{\partial \mathscr{E}}{\partial T} \sim \left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2 e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}.$$

Ceci montre qu'à la limite $T \to 0$ la capacité thermique selon la théorie d'Einstein doit décroître comme $e^{-\hbar\omega/kT}$, tandis qu'en fait elle décroît proportionnellement à T^3.

Dans les applications du modèle d'Einstein on remplace parfois la fréquence ω par une température caractéristique θ_E (dite température d'Einstein) définie par la relation $\hbar\omega = k\theta_E$. Pour nombre de solides θ_E est comprise entre 100 et 300 K.

Ceci montre que le modèle d'Einstein, postulant que chaque atome du réseau se comporte comme un oscillateur indépendant, ne permet pas de décrire tout à fait correctement la capacité thermique du réseau cristallin aux basses températures. L'hypothèse selon laquelle tous les oscillateurs d'un corps solide oscillent à une seule et même fréquence est une conséquence d'une vue trop simpliste sur la nature réelle des vibrations des réseaux cristallins. Le spectre réel des vibrations thermiques d'un cristal infini comporte toujours des oscillations propres pour lesquelles $\hbar\omega \ll kT$ (même pour $T \ll \theta_E$) et de ce fait les vibrations de grandes longueurs d'onde doivent fournir une contribution notable à la capacité thermique même aux températures les plus basses.

Les difficultés auxquelles se heurte la théorie d'Einstein de la capacité thermique aux basses températures ont été dépassées dans [663, 664]; ces études se fondent sur l'idée qu'il est inadmissible d'assimiler un solide à un système d'oscillateurs indépendants, vibrant à une même fréquence ω. Du fait de l'existence de forces d'interactions entre les atomes (ou les ions), les vibrations des atomes ou des ions sont corrélées et en conséquence le spectre des vibrations propres dans tout cristal couvre une gamme de longueurs d'onde s'étendant de $2a$ jusqu'à $2L$ (a est le paramètre de réseau du cristal et L est sa

dimension). L'énergie totale du réseau doit donc, selon [663], se présenter sous la forme d'une somme :

$$\mathscr{E} = \sum_{\omega_{min}}^{\omega_{max}} g(\omega_i) \frac{\hbar\omega_i}{e^{\frac{\hbar\omega_i}{kT}} - 1}, \qquad (I.42)$$

où $g(\omega_i)$ représente le nombre de vibrations de fréquence ω_i.

Dans le cas général l'évaluation (I.42) de cette somme et le calcul de $g(\omega_i)$ pour tout cristal réel est des plus ardus.

Debye [664] a adopté des hypothèses simplificatrices (le réseau cristallin est remplacé par un milieu continu, les différences entre les fréquences des vibrations longitudinales et transversales sont négligées), ce qui a permis de remplacer la somme par une intégrale :

$$\mathscr{E} = \int_{\omega_{min}}^{\omega_{max}} g(\omega) \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} d\omega. \qquad (I.43)$$

On peut démontrer [611] que si la vitesse de propagation de toutes les vibrations propres dans un milieu continu est v_0, on aura :

$$g(\omega) = \frac{3\omega^2}{2\pi^2 v_0^3}. \qquad (I.44)$$

En portant (I.44) dans (I.43), on obtient :

$$\mathscr{E} = \frac{3\hbar}{2\pi^2 v_0^3} \int_{\omega_{min}}^{\omega_{max}} \frac{\omega^3\, d\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}. \qquad (I.45)$$

Cette expression est identique à (I.30) appliquée au cas où le volume $V = 1$.

Puisque lorsque $\omega \to 0$, $g(\omega) \to 0$, la limite inférieure de l'intégrale (I.45) peut être posée égale à zéro.

La limite supérieure de l'intégrale $\omega_{max} = \omega_m$ est déterminée en remarquant que le nombre total de vibrations propres d'un cristal comportant N atomes par unité de volume est égal à $3N$, i.e.

$$\int_0^{\omega_m} g(\omega)\, d\omega = 3N.$$

On en tire

$$\omega_m = v_0 \sqrt[3]{6\pi^2 N}. \qquad (I.46)$$

En utilisant dans (I.45) la variable $x = \frac{\hbar\omega}{kT}$, il vient

$$\mathscr{E} = \frac{3k^4T^4}{2\pi^2\hbar^3 v_0^3} \int_0^{x_m} \frac{x^3\, dx}{e^x - 1}, \qquad (I.47)$$

où

$$x_m = \frac{\hbar\omega_m}{kT} = \frac{\hbar v_0}{kT} \sqrt[3]{6\pi^2 N} = \frac{\theta}{T}, \qquad (I.48)$$

θ étant la température caractéristique de Debye. En différentiant (I.45) ou (I.47) par rapport à T, on trouve

$$C_V = 9Nk \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \int_0^{x_m} \frac{e^x x^4\, dx}{(e^x - 1)^2}. \qquad (I.49)$$

La représentation graphique de la relation théorique $C_V = f\left(\frac{T}{\theta}\right)$, appliquée à un cristal tridimensionnel, correspondant dans l'approximation de Debye ($\hbar\omega_m = k\theta$) à l'équation (I.49) est donnée fig. I.13. Pour $T \gg \theta$ la capacité thermique tend vers la valeur classique $3R \approx \approx 6$ cal·mole^{-1}·degré$^{-1}$. Aux très basses températures on peut poser la limite supérieure d'intégration dans (I.47) égale à ∞, et on obtient alors selon [665] le résultat suivant :

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3\, dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15};$$

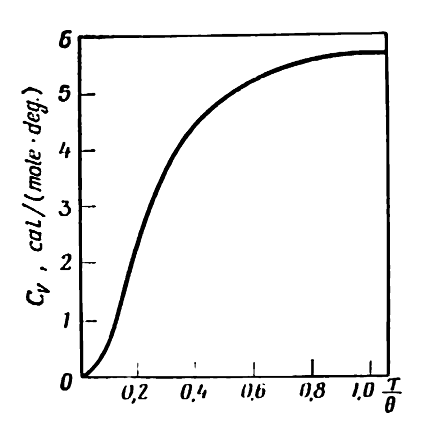


Fig. I.13

par conséquent, lorsque $T \ll \theta$, on aura

$$\mathscr{E} = \frac{3\pi^4 N k T^4}{5\theta^3}; \tag{I.50}$$

$$C_V = \frac{\partial \mathscr{E}}{\partial T} = \frac{12\pi^4 N k}{5}\left(\frac{T}{\theta}\right)^3 = 234\, Nk\left(\frac{T}{\theta}\right)^3. \tag{I.51}$$

Ceci montre qu'à des températures suffisamment basses où n'apparaissent que des ondes acoustiques de grandes longueurs l'expression (I.51) fournit une variation thermique $C_V(T)$ qui coïncide bien avec l'expérience.

Lors de l'établissement des équations (I.45) et (I.47) nous avons tenu compte de ce que $g(\omega) \sim \omega^2$. Cependant le calcul [666] et les résultats des études neutronographiques [667] montrent que pour un réseau cubique simple (courbe en trait plein de la fig. I.14), le spectre vibratoire $g(\omega)$ est loin d'être de forme parabolique. Sur la fig. I.14 la courbe *1* représente le spectre des vibrations propres d'un réseau atomique selon Debye. Le paramètre θ dépend donc lui aussi de la température et la loi en T^3 n'est rigoureusement valable que dans les régions où la température de Debye est pratiquement indépendante de

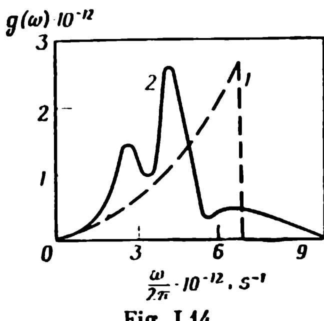


Fig. I.14

la température du cristal, ce qui n'est possible qu'aux très basses températures (< 3-5 K) ou encore aux environs des extrêmums $\theta = \theta(T)$. En règle générale la capacité thermique obéit convenablement à la loi en T^3 aux températures $T < \frac{\theta}{50}$ [668].

Dans [653, 667, 670-683], en utilisant un équipement de mesure du même type que celui décrit dans [669], on a entrepris des mesures précises de la capacité thermique du Ge dans différents intervalles de températures. On a accordé une attention particulière aux mesures aux très basses températures [674, 677, 681] où la relation

$$C = \gamma T + \alpha T^3 \tag{I.52}$$

(γT représente la capacité thermique spécifique des porteurs de charge et αT^3 la capacité thermique du réseau cristallin) peut être considérée comme sûrement valable. On peut donc, en portant $\frac{C}{T}$ en fonction de T^2, déterminer les valeurs de α et de γ. Il ressort de l'équation (I.51) que, connaissant α, on calcule aisément la valeur de θ. Le coefficient

$$\gamma = aM_c^{2/3}\,\frac{m_d^*}{m_0}\,n^{1/3} = 2{,}15\cdot 10^{-11}\,\frac{m_d^*}{m_0}\,n^{1/3}\ \text{J}\cdot\text{mole}^{-1}\cdot\text{degré}^{-2}, \tag{I.53}$$

(où $a = 4\pi^{8/3}k^2V_m m_0/3^{2/3}h^2$, n est la concentration des porteurs de charge en cm^{-3}, V_m le volume molaire, M_c le nombre de minimums dans la bande considérée) peut être utilisé pour évaluer la valeur de la masse effective de densité d'états m_d^* des porteurs dans des semiconduc-

Masse effective de densité d'états m_d^* et température de Debye du Ge, déterminées par mesure de la capacité thermique

Nature et concentration de l'impureté de dopage, cm^{-3}	Intervalle des températures, K	θ, en K	γ, mJ/(mole·degré)^2	$\frac{m_d^*}{m_0}$	Références
As $4{,}7\cdot10^{18}$	0,5-4,2	364±3	0,0215	0,23	[677]
Sb $1{,}0\cdot10^{18}$	0,4-1,4	365±3	0,0146±0,0008	0,27	[681]
Sb $4{,}4\cdot10^{17}$	0,4-1,1	367±3	0,0098±0,0006	0,23	[681]
Ga $5{,}4\cdot10^{19}$	0,5-4,2	362±2	0,0272	0,33	[677]
Si $3{,}0\cdot10^{19}$	0,5-4,2	368±2	0	—	[681]
Lingot polycristallin de grande pureté	0,5-4,5	371±3	0±0,001	—	[681]
Lingot monocristallin de grande pureté	2,5-300	374±2	—	—	[653]
Idem	0	374,0	0	—	[679]

teurs dégénérés (quand on connaît la valeur de M_c et quand la bande est parabolique) [677, 681] (voir tabl. I.7). Il a été démontré dans [677] que l'équation (I.53) peut également être appliquée au Ge de type *p*, à condition de poser $M_c = 1$ et de comprendre par masse effective de densité d'états la quantité

$$m_d^{*3/2} = m_{d_1}^{3/2} + m_{d_2}^{3/2}, \qquad \text{(I.54)}$$

où $m_{d_1}^*$ et $m_{d_2}^*$ sont les masses effectives des trous lourds et des trous légers, dont les valeurs ont été déterminées sur des cristaux de haute pureté par la méthode de la résonance de cyclotron. En disposant de données analogues pour le Ge de type *n*, on peut également calculer m_d^* en utilisant la relation (pour un seul ellipsoïde)

$$m_d^* = (m_{\parallel}\cdot m_{\perp}^2)^{1/3}. \qquad \text{(I.55)}$$

Tableau I.8

Valeurs de $\frac{m_d^*}{m_0}$ dans le Ge de type *n* et de type *p*

Semiconducteur	M	m_d^*/m_0 (méthode de la capacité thermique)	m_d^*/m_0 (méthode de la résonance de cyclotron) [28]
n-Ge	4	0,23	0,22
	8	0,14	
p-Ge	1	0,33	0,34

Un examen du tableau I.8 (reproduit de [677]) permet de tirer les conclusions suivantes:

1) la concordance des valeurs de m_d^* obtenues d'une part dans les mesures de la capacité thermique (de cristaux fortement dégénérés), et d'autre part par la méthode de la résonance de cyclotron (en utilisant des cristaux de très haute pureté), témoigne de ce que m_d^* ne dépend pas notablement de n, ce qui indique l'absence d'une non-parabolicité marquée dans le Ge de type *n* et de type *p*;

2) la bande de conduction du Ge de type *n* possède 4 (et non 8) minimums d'énergie équivalents.

Aux fréquences acoustiques que l'on utilise généralement dans les mesures des coefficients d'élasticité, la vitesse des phonons est indépendante du vecteur d'onde. Il en résulte que la température de Debye calculée à partir des valeurs des coefficients d'élasticité mesurés aux basses températures (dans [679] on a trouvé ainsi $\theta =$ $= 374{,}0$ K) caractérise la capacité thermique à $T \to 0$. Les données numériques du tabl. I.7 montrent cependant que la méthode de la capacité thermique ne peut fournir une valeur de θ_0 proche de 374 K que dans le cas de mesures sur des cristaux de haute pureté [653, 681].

Cette constatation permet de supposer que non seulement γ mais dans une certaine mesure le coefficient α peuvent être fonction de la concentration d'électrons (n) ou de trous (p) dans le cristal utilisé. Une étude expérimentale [681] a montré qu'effectivement la température de Debye diminue à mesure qu'augmente la concentration des donneurs ou des accepteurs, et ce de 371 K pour le Ge pur jusqu'à 362 K pour la majorité des cristaux fortement dopés (fig. I.15).

L'effet de la variation de θ_0 en fonction de n ou de p est interprété dans [681] par un affaiblissement des forces interatomiques à grande distance par le « gaz » d'électrons (ou de trous) libres. C'est la raison pour laquelle on n'observe pas de diminution notable de θ_0 dans les cristaux de Ge fortement dopés au Si (à la température de l'hélium liquide il n'y a pratiquement pas de porteurs libres). Une analyse plus developpée de la relation entre θ_0 et n (ou p) est donnée dans [2348].

Lorsque le cristal n'est pas dégénéré, la capacité thermique des porteurs « dissous » dans le semiconducteur est quantitativement identique à celle d'un gaz parfait classique et dans la région d'épuisement (lorsque $n = \text{const}$) elle est indépendante de la température [684].

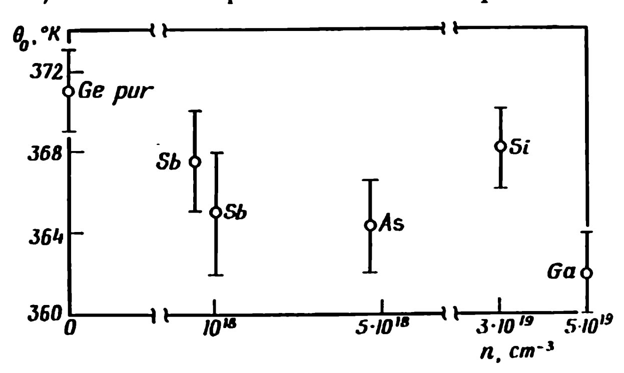


Fig. I.15

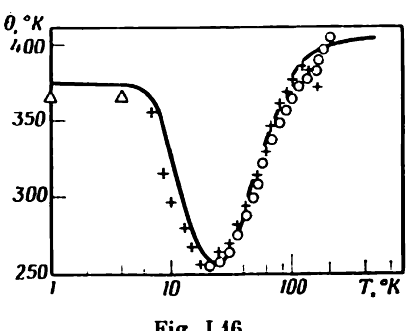


Fig. I.16

Le spectre vibratoire $g(\omega)$ du réseau du Ge rétabli [667] à partir de données de la spectrométrie par neutrons [628, 685] s'écarte notablement de la forme parabolique, ce qui détermine l'existence d'une relation compliquée entre θ et T, présentant un minimum dans le voisinage de 20 K. Les résultats des calculs de $\theta = f(T)$ présentés dans [667] sont parfaitement conformes aux données expérimentales (fig. I.16). Les valeurs expérimentales représentées sur cette figure sont repérées conformément aux références correspondantes: (△) [671], [674]; (+) [670]; (○) [675].

Lorsqu'on compare les valeurs de θ déterminées par la méthode radiographique et la méthode de mesure des modules d'élasticité (ou de la capacité thermique) on doit tenir compte [704] de ce que les valeurs de θ fournies par la première de ces méthodes (θ (Ge) $= 290 \pm 5$ [705]; θ (Si) $= 543 \pm 8$ [705]) dépendent de la forme du spectre tout entier, tandis que celles fournies par les deux autres méthodes ne sont déterminées que par les caractéristiques de la partie initiale du spectre (région des grandes longueurs d'ondes). C'est là que réside le défaut de concordance généralement observé.

Les données numériques de la capacité thermique du Ge obtenues dans [653, 682, 683] recouvrent un large

intervalle de 200 à 1200 K. Dans [683] la capacité thermique du Ge a été déterminée entre 30 et 500 °C, on y a également donné une interprétation de l'entropie, de la capacité thermique et des fonctions de Grüneisen dans l'approximation quasi harmonique et dans l'approximation anharmonique.

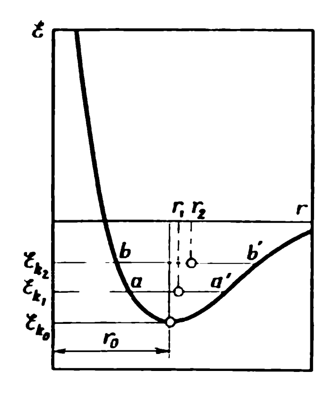


Fig. I.17

Chaque fois que le système acquiert des degrés de liberté supplémentaires, que le corps subit des transformations de son état d'agrégation ou que la loi de dispersion (ou le spectre des fréquences) vienne à se modifier, la valeur de la capacité thermique ainsi que sa variation en fonction de la température varient. C'est pour cela que les déterminations de $C = f(T)$ constituent un des procédés les plus sensibles de mise en évidence des changements de phase. De ce point de vue sont particulièrement intéressants les changements de phase du second ordre, lors desquels l'énergie interne du système varie en fonction de la température d'une façon continue, et la capacité thermique $\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial T}$ d'une manière discontinue. Le lecteur trouvera toutes les précisions utiles dans [686].

Un procédé de calcul approché du spectre des phonons des corps cristallins utilisant les données relatives à la capacité thermique et à d'autres fonctions thermodynamiques est décrit dans [703].

La dilatation thermique des corps cristallins

La dilatation thermique des cristaux, de même que leur conductibilité thermique sont entièrement déterminées par les termes anharmoniques des forces interatomi-

ques. La relation entre l'énergie d'interaction des particules d'un solide en fonction de leur distance de séparation représentée fig. I.17 montre que lorsqu'on fait croître la température, c'est-à-dire lorsque l'énergie cinétique des particules augmente $\mathscr{E}_{k_2} > \mathscr{E}_{k_1} > \mathscr{E}_{k_0}$, la distance moyenne de séparation des particules (donc les intervalles entre les nœuds du réseau) augmente également: $r_2 > r_1 > r_0$; c'est ce qui donne lieu à un effet de dilatation thermique du cristal.

En faisant appel aux considérations de la théorie de la capacité thermique de Debye, on peut mettre l'équation d'état sous la forme suivante:

$$P = -\frac{\partial U_0}{\partial V} + \gamma \frac{U_D}{V}, \qquad \text{(I.56)}$$

où $U_0(V)$ est l'énergie interne à 0 K (dont la valeur dépend du volume du corps considéré); U_D la partie de l'énergie interne déterminée par les vibrations thermiques du réseau (dans l'approximation de Debye); P la pression; le coefficient

$$\gamma = -\frac{d \ln \theta}{d \ln V} = -\frac{V}{\theta} \frac{d\theta}{dV}. \qquad \text{(I.57)}$$

En différentiant (I.56) par rapport à T ($V = \text{const}$), il vient:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \gamma \frac{C_V}{V}. \qquad \text{(I.58)}$$

En admettant que dans le cas de cristaux cubiques le coefficient de dilatation linéaire α est égal au tiers du coefficient de dilatation volumique, et tenant compte de la relation (I.58) on écrira:

$$\alpha = \frac{1}{3} \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\frac{1}{3V} \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T} = \frac{\chi_T}{3} \gamma \frac{C_V}{V}, \quad \text{(I.59)}$$

où χ_T est le coefficient isothermique de la compressibilité volumique, lié au coefficient de Grüneisen (qui a été considéré longtemps comme indépendant de la température) par la relation :

$$\gamma = 3\frac{\alpha}{\chi_T} \cdot \frac{V}{C_V}. \tag{I.60}$$

En désignant par C_i la contribution du i-ème mode (caractérisé par la fréquence ν_i) à la capacité thermique du cristal, le paramètre de Grüneisen peut être représenté par :

$$\gamma = \frac{\sum_i \gamma_i C_i}{\sum_i C_i}, \tag{I.61}$$

où

$$\gamma_i = -\frac{d \ln \nu_i}{d \ln V}. \tag{I.62}$$

Les publications [22, 687, 688, 690-698] sont consacrées aux études théoriques et expérimentales de la dilatation thermique des cristaux de Ge (ainsi que d'autres semiconducteurs élémentaires et composés). Lors d'une étude de la dilatation thermique de Al et de Cu (entre 20 et 300 K) [699] il a été établi que le paramètre γ était fonction de la température T. Cela fait comprendre qu'il n'est pas toujours possible de justifier la substitution des différentes valeurs de γ_i par une valeur moyenne. Dans [688] on a présenté une interprétation de la variation thermique de $\gamma = \gamma(T)$ des réseaux cubiques; celle-ci est fondée sur une analyse détaillée du spectre des fréquences d'un réseau cubique utilisant une méthode analogue à celle utilisée dans [700] pour expliquer la variation thermique de θ. En considérant les différentes hypothèses concernant les forces interatomiques, on tire dans [688] les conclusions suivantes:

1) il est possible de déterminer les limites de γ correspondant aux hautes et aux basses températures (γ_∞ et γ_0).

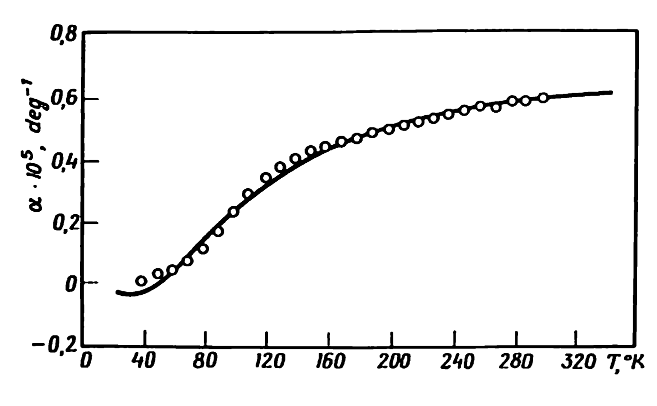


Fig. I.18

2 les plus grandes variations de γ doivent se manifester aux températures voisines de $T/\theta_\infty \approx 0{,}3$, où θ_∞ est la limite haute température de la température de Debye.

3) lorsque les modes transversaux sont dominants on peut s'attendre à ce que $\gamma < 0$ (correspondant à ces modes). Selon (I.62), si $\gamma < 0$, les fréquences ν_i du spectre vibratoire doivent augmenter avec l'accroissement du volume V du cristal.

Une dilatation thermique négative (avec $\gamma < 0$) a été initialement observée dans le Ge (à $20 \leqslant T \leqslant 48$ K) dans [690] (fig. I.18). Les points figuratifs sur la courbe représentent les données expérimentales de [689].

Dans [701] on décrit une méthode de calcul des valeurs de γ_i, ainsi que des valeurs limites moyennes de γ_∞ et γ_0, utilisant les dérivées par rapport à la pression des coefficients d'élasticité. Dans [702] on a appliqué la variante la plus simple de la méthode décrite dans [701] pour calculer les valeurs de $\gamma_0 \equiv \lim_{T\to 0} \gamma$ pour le Ge et le Si en utilisant l'égalité

$$\gamma_0 = -\frac{d \ln \theta_0}{d \ln V}$$

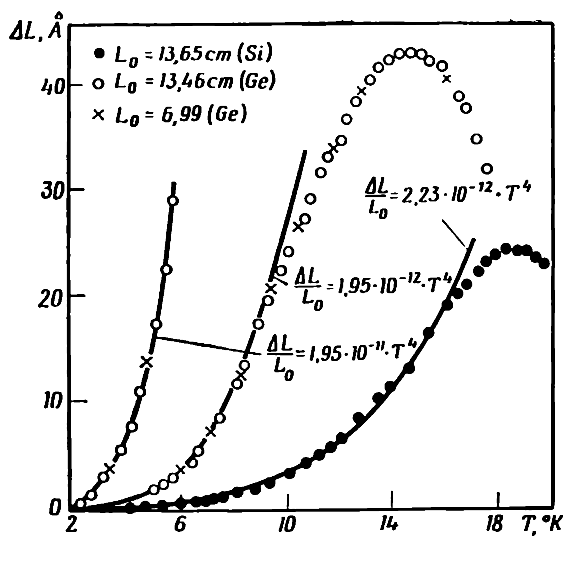


Fig. I.19

et la variation correspondante de la valeur limite de la température de Debye en fonction des valeurs des coefficients d'élasticité. Les résultats de ces calculs [γ_0 (Ge) = = +0,49; γ_0 (Si) = + 0,25] montrent qu'aux températures les plus basses (lorsque $T \to 0$) le coefficient de la dilatation thermique redevient positif après qu'aux températures moyennement basses il était négatif. Une telle allure de la variation de γ en fonction de la température a été confirmée d'une façon indubitable dans [691, 693, 696], les expériences ayant été effectuées tant à des températures modérément basses qu'à des températures très basses. Les données expérimentales de la dilatation thermique du Ge et du Si dans le domaine des basses températures [696] sont représentées fig. I.19. Les données relatives à deux échantillons de Ge découpés

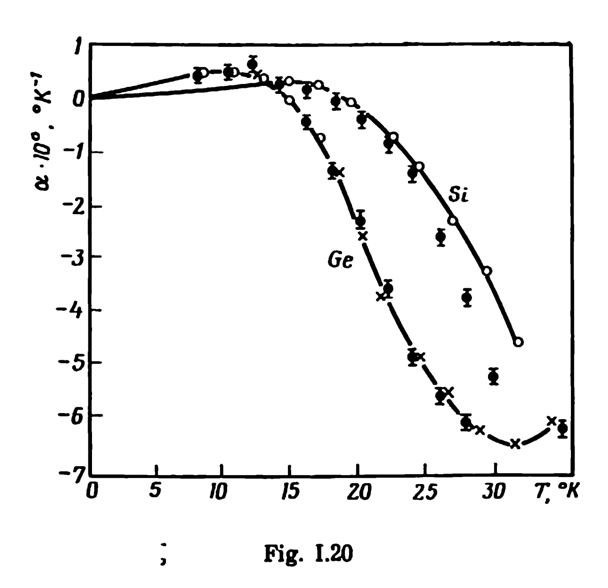


Fig. I.20

dans un même lingot ont été réduites à une même longueur L_0.

Les valeurs pour le Ge correspondant à la courbe située à gauche ont été multipliées par 10 afin de mieux dégager ses particularités aux très basses températures. On trouve aux basses températures les résultats suivants: les valeurs relatives du coefficient de dilatation linéaire sont: pour le Ge $\frac{\Delta L}{L_0} = 1{,}95 \times 10^{-12}\ T^4$ ($L_0 = 13{,}46$ et $6{,}99$ cm) et pour le Si $\frac{\Delta L}{L_0} = 2{,}23 \times 10^{-12}\ T^4$ ($L_0 = 13{,}65$ cm). Les résultats des mesures à des températures plus élevées du coefficient de dilatation thermique du Ge et du Si sont représentés fig. I.20 (pour la même longueur L_0 des échantillons que ci-dessus). En utilisant ces données numériques, les valeurs connues de la capacité thermique C_V et les valeurs de différents paramètres réperto-

Tableau I.9

Valeurs de θ_0, χ_T et V pour des semiconducteurs simples et composés

Paramètre	Semiconducteurs					
	Si	Ge	GaAs	GaSb	InAs	InSb
$\theta_0 = \lim_{T \to 0} \theta$, K	645[a]	374[a]	345[b]	266[c]	234[d]	205[e]
χ_T (kilobar = $= 10^9$ dyn/cm^2)	995[f]	765[g]	789[b]	570[h]	634	483[e]
V, cm^3/atome-gramme	12,06[f]	13,59[g]	13,58[b]	17,1[h]	16,7[d]	20,45[e]

Remarque.
a référence [653] (par calorimétrie)
b » [22] (à 4 K)
c » [706] (à 300 K)
d » [707] (à 4 K)
e référence [708] (à 4 K)
f » [709] (à 77 K)
g » [710] (à 77 K)
h » [711] (à 300 K)

riés dans le tableau I.9, les auteurs de [696] en utilisant la formule (I.60) ont calculé la variation de γ en fonction de la température réduite T/θ_0 pour différents semiconducteurs (fig. I.21). Les chiffres entre paranthèses indiqués auprès de chaque courbe de cette figure sont les valeurs calculées du paramètre de Grüneisen γ, correspondant à la température ambiante.

Les principales particularités que l'on révèle sur la courbe de la fig. I.21, à savoir γ_0 et γ_{min} sont en corrélation avec la température de Debye θ_0 pour tous les semiconducteurs à l'exclusion du Si. On s'en rend compte en examinant la fig. I.22 représentant la variation du paramètre de Grüneisen en fonction de la température de Debye extrapolée à 0 K.

Selon [702] le domaine des valeurs positives du coefficient de dilatation aux très basses températures est déterminé par un comportement normal de la branche

acoustique des vibrations (région des fréquences basses), tandis que la brusque diminution de la valeur de ce coefficient et sa transition aux valeurs négatives à des températures un peu plus élevées tient à un comportement anormal de la branche acoustique correspondant à des fréquences plus grandes.

La première de ces assertions a été démontrée dans [702] lors d'une analyse des coefficients d'élasticité du troisième ordre ; la seconde a été confirmée par les résultats d'une étude de la stimulation par les phonons de l'effet tunnel interbandes dans les directions ⟨111⟩ en fonction de la pression appliquée (à des cristaux de Ge dopés au Sb) [712]. On fait remarquer dans [696] l'existence de fortes divergences entre les valeurs expérimentales de γ_0 (0,66 pour le Ge et 0,44 pour le Si) et les valeurs de γ_0 obtenues par le calcul (γ_0 (Ge) = 0,47 ; γ_0 (Si) = = 0,21) à partir des coefficients d'élasticité déterminés à 77 K dans [710] et [709].

La théorie des coefficients de dilatation thermique négatifs dans les semiconducteurs à réseau diamant a été développée dans [687, 695, 713]. Dans [713] en partant des données d'une analyse neutronographique on a établi

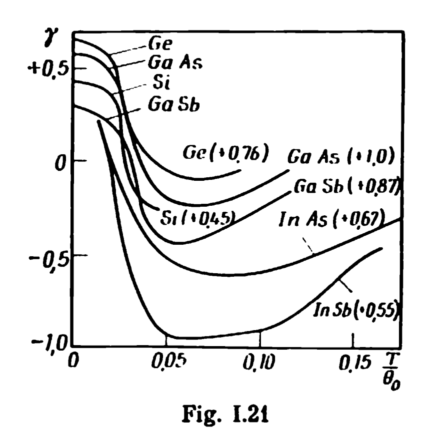


Fig. I.21

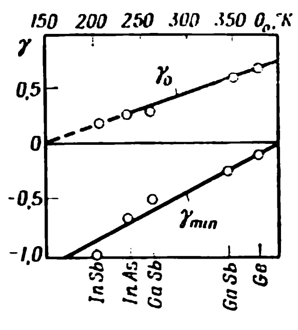


Fig. I.22

un modèle du spectre vibratoire, où les vibrations acoustiques transversales sont subdivisées en deux parties: une partie initiale correspondant à la théorie de Debye et une partie terminale conforme à la théorie d'Einstein. (Les vibrations longitudinales y sont également subdivisées en deux parties.) En appliquant le modèle au cas concret du Ge, l'auteur de [713] a tenu compte de ce que le modèle usuel du spectre vibratoire de Debye est inutilisable puisque β prend des valeurs négatives pour $T \approx$ $\approx$ 42-48 K températures qui sont du même ordre de grandeur que l'énergie maximum des vibrations acoustiques transversales (selon [628] et [644] 115 K en moyenne).

Dans [242] on a attiré pour la première fois l'attention sur le fait que certains paramètres du semiconducteur intimement liés au spectre de dispersion de réseau peuvent varier lorsqu'on dope fortement le cristal. La variation des propriétés du réseau résultant de la présence d'impuretés (et de celle des porteurs de charge qui accompagnent l'incorporation des impuretés) se manifeste dans différents effets. Ainsi par exemple lorsqu'on a tenu compte de l'énergie des électrons de conduction dans un calcul des coefficients d'élasticité de cristaux de Ge dégénérés, on a constaté que la valeur de c_{44} doit diminuer à mesure qu'augmente leur concentration (pour $n_e \approx 5 \cdot 10^{19}$ cm^{-3}, c_{44} diminue de 8 % environ par rapport à sa valeur dans un cristal de Ge pur) [714]. Dans le cas du Ge de type p, un accroissement de la concentration de trous s'accompagne non seulement d'une diminution de c_{44}, mais aussi de celle de $c' = \frac{1}{2} (c_{11} - c_{12})$ [715]. Dans [716] on a établi que le dopage du Ge par Sb donne lieu à une diminution de sa microdureté. Ces divers résultats, ainsi que la diminution de θ accompagnant un accroissement de la concentration des porteurs (électrons ou trous) qui a été mise en évidence dans [681] ont conduit les auteurs de [717] à la conclusion que la présence d'impuretés pourrait exercer une influence sur les propriétés mécaniques et

thermiques des semiconducteurs à liaisons covalentes. On a montré notamment qu'un accroissement de la concentration des porteurs dans un cristal doit donner lieu à un accroissement du coefficient de dilatation thermique, défini par la relation :

$$\frac{\Delta\alpha}{\alpha} \cong \frac{2\frac{|\Delta\theta|}{\theta_0}}{1-2\frac{|\Delta\theta|}{\theta_0}}, \qquad \text{(I.63)}$$

où θ_0 est la température de Debye d'un cristal de haute pureté, et $\Delta\theta$ sa variation due à la présence de porteurs de charge.

Les expériences qui ont porté sur du Ge de type p [718] et de type n [719] ont montré qu'à une température $T \approx 150$-170 K un accroissement de n_p de $1{,}15 \cdot 10^{16}$ à $5{,}2 \cdot 10^{19}$ cm^{-3} (ou celui de n_e de $1{,}14 \cdot 10^{14}$ à $3 \cdot 10^{19}$ cm^{-3}) provoque un accroissement de α de 9-10 %. Ce taux d'accroissement de α correspond bien aux estimations que l'on peut faire en utilisant (I.63), si l'on admet (conformément à [677]) qu'en passant du Ge pur à du Ge avec $n_p \approx 5{,}4 \cdot 10^{19}$ cm^{-3}, $|\Delta\theta| \approx 12°$. Aux températures les plus favorables à ces expériences ($T \approx 160$ K) une augmentation notable de α en fonction de n ne se manifeste qu'à partir de $n \geqslant 9 \cdot 10^{17}$ cm^{-3}. Comme, d'autre part, on n'a pas observé de variation décelable de α dans ces cristaux de Ge dopés au Si (0,001, 0,01, 0,1 et 0,5 % at) à des températures comprises entre $77 \leqslant T \leqslant 350$ K dans [719] on estime que les variations $\Delta\alpha$ observées dans des cristaux dopés par des impuretés électriquement actives sont déterminées uniquement par les porteurs de charge et non par les distorsions du réseau que peuvent occasionner les impuretés qui y sont incorporées.

Pour passer des valeurs de la chaleur spécifique C_P déterminées expérimentalement à celles de C_V on utilise

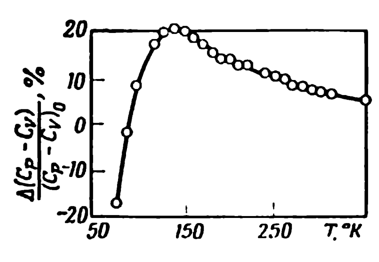


Fig. I.23

généralement la relation [14, 673]:

$$C_P - C_V = 9\alpha^2 \frac{VT}{\chi_T} = \beta^2 \frac{VT}{\chi_T}, \qquad (I.64)$$

où $\beta = 3\alpha$ est le coefficient de la dilatation thermique volumique; V le volume atomique et χ_T la compressibilité isotherme.

Or, puisque $\beta = 3\alpha = f(n_e$ ou $n_p)$, la différence $C_P - C_V$ doit dépendre de la concentration des porteurs dans le cristal considéré. On a montré dans [720] que la variation relative de $C_P - C_V$ lors du dopage des cristaux de Ge par des impuretés est donnée par

$$\frac{\Delta(C_P - C_V)}{(C_P - C_V)_0} = \left(\frac{\beta}{\beta_0}\right)^2 - 1, \qquad (I.65)$$

l'indice (0) sert à indiquer les caractéristiques du Ge pur. La fig. I.23 établie à l'aide de l'équation (I.65) en utilisant les données de [718] pour le Ge de type *p* montre que dans une certaine gamme de températures la variation $\Delta(C_P - C_V)/(C_P - C_V)_0$, déterminée par une variation de la concentration de porteurs (de $1,15 \cdot 10^{15}$ cm^{-3} à $5,2 \cdot 10^{19}$ cm^{-3}) peut atteindre 20 %. On peut en conclure que dans toute étude expérimentale ou théorique des propriétés thermiques du Ge on devra tenir compte de la variation de son coefficient de dilatation en fonction de la concentration des porteurs de charge.

En règle générale lorsqu'on étudie les déformations d'un cristal en fonction de T on admet que le coefficient de dilatation thermique est indépendant du taux de déformation [721]. Cependant dans certaines conditions concrètes il peut être utile de tenir compte de la variation de α avec les contraintes imposées. En se limitant au cas d'une déformation élastique uniaxe (ou d'une extension uniforme et homogène) on démontre [722] que le coefficient

$$\alpha = \alpha_0 (1 + \delta\varepsilon_1) = \frac{1}{3} \frac{\gamma\chi C_V}{V} (1 + \delta\varepsilon_1), \qquad \text{(I.66)}$$

où ε_1 représente les forces appliquées, et

$$\delta = -\frac{\chi f \gamma}{3}, \qquad \text{(I.67)}$$

avec $f \cong -E$, E étant le module linéaire d'élasticité. Ces formules montren que les déformations faibles ne doivent provoquer que des variations relativement petites de α; si cependant les contraintes imposées sont importantes (ce qui se produit auprès des bandes de glissement, des amas des dislocations, aux frontières des blocs, etc.) ces variations peuvent être suffisamment grandes [722].

Considérant les phonons comme une espèce de défaut du réseau cristallin, on a entrepris dans [698] l'étude de différentes propriétés thermodynamiques des cristaux. Les phonons se distinguent des défauts statiques usuels en ce qu'ils apportent une contribution supplémentaire (dynamique) à l'énergie libre (cette contribution étant due à l'énergie cinétique des vibrations du réseau). De ce fait la contribution des phonons à la dilatation thermique est près de deux fois plus grande que celle des défauts statiques, qui créent des tensions du même ordre de grandeur.

En ce qui concerne le rôle des déformations plastiques l'étude [719] a montré que le coefficient de dilatation thermique α des cristaux de Ge déformés (de 1 % à

700 °C) et non déformés est, aux températures de l'expérience, le même, aux erreurs expérimentales ≈ 1-2 % près.

Les études radiocristallographiques de la variation thermique du paramètre du réseau du Ge (99,9999 %) [692, 694] ont montré qu'à $0 \leqslant T \leqslant 900$ °C

$$a_t = a_0 (1 + At + Bt^2 + Ct^3 + Dt^4), \qquad \text{(I.68)}$$

où $A = 5{,}019 \cdot 10^{-6}$; $B = 1{,}23 \cdot 10^{-9}$; $C = 5{,}420 \cdot 10^{-12}$; $D = -4{,}000 \cdot 10^{-15}$; $a_0 = 5{,}6457_3$; $kX \equiv 5{,}6457_3$ Å.

Les données numériques du coefficient de dilatation linéaire présentées dans [5] sont : α (entre 10 et 50 °C) du Ge (99,999 %) est égal à $5{,}92 \cdot 10^{-6}$ degré$^{-1}$, tandis que pour du Ge (99,99 %) il est égal à $6{,}65 \cdot 10^{-6}$ degré$^{-1}$, donc de 12,3 % plus grand que dans le Ge plus pur.

Dans le cas de cristaux anisotropes, les coefficients α seront différents selon les directions cristallographiques (valeurs α_1, α_2, α_3) ; les coefficients α déterminés le long des axes principaux du cristal sont appelés coefficients de dilatation majeurs. Il est possible qu'au chauffage un cristal anisotrope se dilate le long d'un de ses axes et se contracte le long des deux autres.

La conductibilité thermique des corps solides

L'expression quantitative d'un flux de chaleur dQ dirigé le long de l'axe OX et passant par la section droite dS d'une tige pendant un temps dt, en présence d'un gradient de température $\frac{dT}{dx}$ est :

$$dQ = -\lambda \frac{dT}{dx} dS\, dT, \qquad \text{(I.69)}$$

où λ est le coefficient de conductibilité thermique.

On exprime d'habitude λ en cal·cm^{-1}·s^{-1}·degré$^{-1}$ ou en W·cm^{-1}·degré$^{-1}$ (pour convertir la valeur de λ

exprimée en cal·cm^{-1}·s^{-1}·degré$^{-1}$ en W·cm^{-1}·degré$^{-1}$ il suffit de la multiplier par 4,186). Le transport de la chaleur dans les semiconducteurs s'effectue grâce aux processus suivants: les vibrations du réseau cristallin (partie phonique de la conductibilité thermique λ_r), le transport des porteurs de charge (partie électronique de la conductibilité thermique λ_e), émission de radiations (conductibilité thermique photonique λ_{ph}), ainsi que de différentes excitations élémentaires, par exemple d'excitons, capables de diffuser dans le cristal. Dans la majorité des cas la conductibilité thermique totale λ d'un cristal est déterminée par les deux premiers termes, i.e.

$$\lambda = \lambda_r + \lambda_e. \qquad (I.70)$$

Dans le cas de cristaux diélectriques ne comportant pas d'électrons libres, la valeur de λ est entièrement déterminée par les vibrations thermiques du réseau ($\lambda \approx \lambda_r$) qui provoquent des fluctuations de densité, qui assurent une dispersion anharmonique d'autres ondes. Ces conceptions sur les interactions des ondes élastiques se propageant dans les corps solides ont été utilisées par Debye pour établir une théorie de la conductibilité thermique [723] selon laquelle

$$\lambda_r = \frac{1}{3} C v \bar{l}_{ph}, \qquad (I.71)$$

où C est la capacité thermique de 1 cm^3 du corps considéré; v la vitesse de propagation des ondes thermiques, qui est peu différente de la vitesse du son; $\bar{l}_{ph}$ la distance moyenne que peut parcourir une onde élastique avant que son intensité diminue de e fois par rapport à son intensité initiale, autrement dit, c'est la distance de libre parcours moyen des phonons *.

* La formule qui figure dans la publication initiale de Debye se distingue de (I.71) par la valeur du facteur numérique: $^1/_4$ au lieu de $^1/_3$.

La valeur de $\bar{l}_{ph}$ est limitée par la dispersion des phonons sur les fluctuations thermiques et sur les défauts de structure du cristal. Aux températures suffisamment élevées, c'est-à-dire là où $T > \theta$ et la capacité thermique atteint sa valeur de saturation, la distance de libre parcours moyen des phonons $\bar{l}_{ph}$ est inversement proportionnelle à la température absolue, puisque $\lambda_r \sim \frac{1}{T}$; ce résultat est confirmé par l'expérience [724, 749].

En remarquant que λ_r est isotrope et en utilisant les valeurs connues de la compressibilité volumique du Ge: $\chi_T = 1{,}3 \cdot 10^{-12}$ cm²/dyn et de sa densité $\delta = 5{,}323$ g/cm³ [11], on peut calculer la vitesse du son dans le Ge par la formule $v = \sqrt{\frac{1}{\chi_T \delta}} \approx 3{,}8 \cdot 10^5$ cm/s. En adoptant les valeurs: $v = 3{,}8 \cdot 10^5$ cm/s, $C = 0{,}074$ cal/(g·degré) $= 0{,}394$ cal/(degré·cm)³ [11], la conductibilité thermique $\lambda_r |_{t=16°\,C} = 0{,}140$ cal/(cm·s·degré) [17], on peut estimer la longueur du libre parcours moyen des phonons dans le Ge; à $T \approx 300$ K on trouve $\bar{l}_{ph} \approx 2{,}8 \cdot 10^{-6}$ cm $\approx 50\ a$; a est le paramètre de réseau qui vaut pour le Ge 5,65 Å.

Peierls [725] a entrepris une analyse des phénomènes thermiques en utilisant la notion de phonons. Si le cristal est soumis à un ∇T, les collisions entre phonons doivent ramener le système à un état d'équilibre à une vitesse qui est fonction de la conductibilité thermique du cristal. Dans le domaine des hautes températures, conformément aux conceptions de cette théorie $\lambda \sim \frac{1}{T}$. Peierls a également démontré qu'en prenant en ligne de compte la nature discrète de la structure des corps solides (c'est-à-dire l'existence d'un réseau), on arrive à la relation suivante entre les vecteurs d'onde des phonons qui entrent en interactions (1 et 2) et le vecteur

d'onde du phonon résultant (3):

$$\vec{q}_1 + \vec{q}_2 = \vec{q}_3 + \frac{2\pi}{a}\vec{i}, \quad \text{(I.72)}$$

a étant le paramètre de réseau et $\vec{i}$ un vecteur unité, dont les orientations dépendent de la symétrie du cristal. Les collisions de ce type, que Peierls désigne sous le nom de processus de transfert, sont la cause de l'apparition d'une résistance thermique du cristal à des températures suffisamment basses. L'énergie des phonons qui interagissent conformément à l'expression (I.72) doit être relativement grande, selon les estimations de Peierls ($\geqslant \frac{1}{2} k\theta$). Le nombre de ces phonons est

$$N_{ph} \sim \frac{f(T)}{e^{\frac{1}{2}\frac{k\theta}{kT}} - 1}. \quad \text{(I.73)}$$

Lorsque $T \ll \theta$

$$N_{ph} \sim f(T)\, e^{-\frac{1}{2}\frac{\theta}{T}},$$

et la résistance thermique est:

$$\frac{1}{\lambda_r} \sim f(T)\, e^{-\frac{1}{2}\frac{\theta}{T}}, \quad \text{(I.74)}$$

où $f(T) \sim T^n$ (avec n légèrement supérieur à l'unité), et ne dépend donc que faiblement de la température.

Lorsqu'on diminue fortement la température, la conductibilité thermique ne tend cependant pas vers l'infini, mais présente aux environs de la température d'ébullition de l'hydrogène (ou de l'hélium) un maximum, puis diminue la température décroissant encore. Cela tient à l'intervention d'autres mécanismes de diffusion des phonons (diffusion par différents types de défauts de structure du cristal, ainsi que par les frontières extérieures du cristal). Considérons un cristal hypothétique parfait (donc sans défauts). Aux températures de l'hélium liquide la longueur $\bar{l}_{ph}$ devient tellement grande que sa

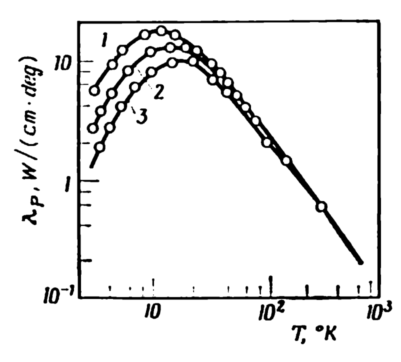


Fig. I.24

valeur est limitée par les dimensions du cristal, soit $\bar{l}_{ph} \approx R$. La dépendance de la vitesse du son v avec la température T étant alors faible, il ne subsiste dans le deuxième membre de l'équation (I.71) que la capacité thermique C qui soit fonction de T ; or celle-ci, aux basses températures considérées varie $\sim T^3$. Il en résulte qu'à ces températures on doit observer une variation thermique de λ telle que $\lambda \sim T^3$. Un calcul de la conductibilité thermique d'un cylindre cristallin, infiniment long de rayon R, dont la surface externe est parfaitement rugueuse, a montré que dans les conditions ci-dessus, on arrive au résultat suivant [726] :

$$\lambda_r = 2{,}31 \cdot 10^3 \, pR\alpha^{2/3} \, T^3 \text{ W/(cm·degré)}, \qquad \text{(I.75)}$$

où R est le rayon du cristal ; p une fonction de la vitesse du son, dont la valeur pour un grand nombre de cristaux est égale à 1,4 environ ; α est le coefficient figurant dans l'expression $C_V = \alpha T^3$. L'expérience montre que l'équation (I.75) est valable pour de nombreux matériaux y compris le Ge ; la fig. I.24 représente la variation thermique λ (T) du Ge dans les conditions de la diffusion des phonons par la surface extérieure de cristaux de dif-

férents diamètres D : 1,06 cm (*1*) ; 0,29 cm (*2*) ; 0,16 cm (*3*) [731]. Dans le domaine des températures défini par $T < \theta/100$ la conductivité thermique des cristaux de Ge et de Si suffisamment purs n'est limitée que par la diffusion des phonons par la surface du cristal [756, 757].

Pour les raisons que nous avons exposées ci-dessus, la conductivité « de réseau » est décrite dans une large gamme de températures par une expression assez compliquée et présente un maximum dans l'intervalle de températures où différents mécanismes de diffusion des phonons se manifestent simultanément (diffusion aux frontières du cristal, diffusion par les impuretés et les défauts ponctuels, ainsi que par d'autres phonons) ; la résistance thermique totale est alors de la forme :

$$\frac{1}{\lambda_r} = \sum_i \frac{1}{\lambda_{r_i}}. \tag{I.76}$$

Les formules de chacun des termes de cette somme sont établies dans [727, 728].

On a montré dans [729, 748, 758-760] qu'à proximité du maximum $\lambda_r(T)$ la valeur de la conductivité thermique dépend même de la constitution isotopique du cristal ; la fig. I.25 représente la variation thermique de la conductivité thermique de cristaux de Ge purs ($n_e < 1,2 \times 10^{13}$ cm^{-3}) de deux constitutions isotopiques : *1* Ge ordinaire ; *2* Ge enrichi à 95,8 % en isotope Ge^{74} ; *3* $\lambda = 0,06 \times T^3$ [729].

On a établi dans [759] que la valeur de la résistance thermique déterminée par la diffusion sur les isotopes est donnée par :

$$W_{isot} = \frac{1}{\lambda} = \frac{12\pi^2 T V_0 B \Gamma}{0,897 h v^2},$$

où $\Gamma = \sum_i f_i \left(1 - \frac{M_i}{M}\right)$; M_i est la masse d'un atome de l'isotope incorporé dans le réseau ; f_i le rapport du nombre de nœuds occupés par les atomes d'isotope au nombre

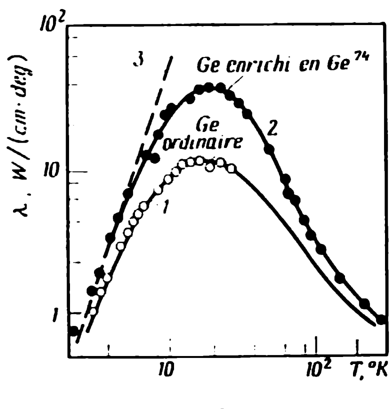


Fig. I.25

total de nœuds occupés par des atomes de masse M; h la constante de Planck; v la vitesse moyenne de propagation des phonons; $V_0 = a^3$ le volume moyen de la maille élémentaire; B une constante égale à 1/12 environ lorsque la concentration des atomes incorporés est petite; T la température absolue.

Si aux températures voisines de $T \approx 20$ K, il n'existe aucun autre mécanisme de diffusion, l'effet isotopique doit selon la théorie développée dans [730] se manifester encore plus intensément.

A. Joffé [49] a montré qu'aux températures $T > \theta$ on doit avoir

$$\lambda_r = \frac{1}{3} \frac{v}{A} \cdot \frac{1}{T - \frac{\theta}{3}}, \qquad (I.77)$$

où A est le facteur d'anharmonicité; $v = \sqrt{\frac{E}{\rho}}$, où E est le module d'élasticité et ρ la densité du cristal.

Les valeurs de A doivent être peu différentes pour des matériaux ayant même réseau cristallin et des liai-

sons chimiques de même type. En tenant compte de ce que

$$\theta = \frac{1{,}8 \cdot 10^{-3}}{M^{1/3}\rho^{1/6}\chi^{1/2}}, \qquad (I.78)$$

où M est le poids atomique ou moléculaire; ρ la densité; χ la compressibilité (grandeur inverse au module d'élasticité volumique); $v = \sqrt{\frac{c}{\rho}}$, la formule (I.77) peut s'écrire:

$$\lambda_r = \frac{1}{3A}\sqrt{\frac{c}{\rho}} \cdot \frac{1}{T - \frac{0{,}6 \cdot 10^{-3}}{M^{1/3}\rho^{1/6}\chi^{1/2}}}. \qquad (I.79)$$

Cette équation montre que pour $T > \theta$, la conductibilité thermique de réseau sera d'autant plus grande que χ, ρ ou M seront petits. Le taux d'anharmonicité A diminue lorsque diminue l'amplitude des vibrations thermiques, ce qui à une température T donnée peut être dû à une diminution de χ. Nous voyons donc que plus la masse des atomes est grande et plus les forces de liaison entre eux sont faibles, plus l'anharmonicité des vibrations thermiques est grande et la conductibilité thermique de réseau est donc petite [49]. L'étude de la dépendance de λ_r avec le poids atomique et la nature des forces de liaison dans le réseau cristallin a fait l'objet des travaux [761-763]. La relation semi empirique établie dans [732, 733]

$$\lambda_r = \text{const}\,\frac{1}{\gamma^2}\,Ma\,\frac{\theta^3}{T}, \qquad (I.80)$$

(où γ est le paramètre de Grüneisen; M la masse atomique; a^3 le volume occupé par un atome; θ la température de Debye) peut être utilisée dans certains cas pour caractériser $\lambda_r(T)$ aux températures $T > \theta$; on doit remarquer cependant que dans le cas où le rapport des masses des atomes formant le composé semiconducteur est important (par exemple dans le PbS, le PbSe, le PbTe) cette formule fournit des résultats s'écartant notablement de l'expérience [734-736].

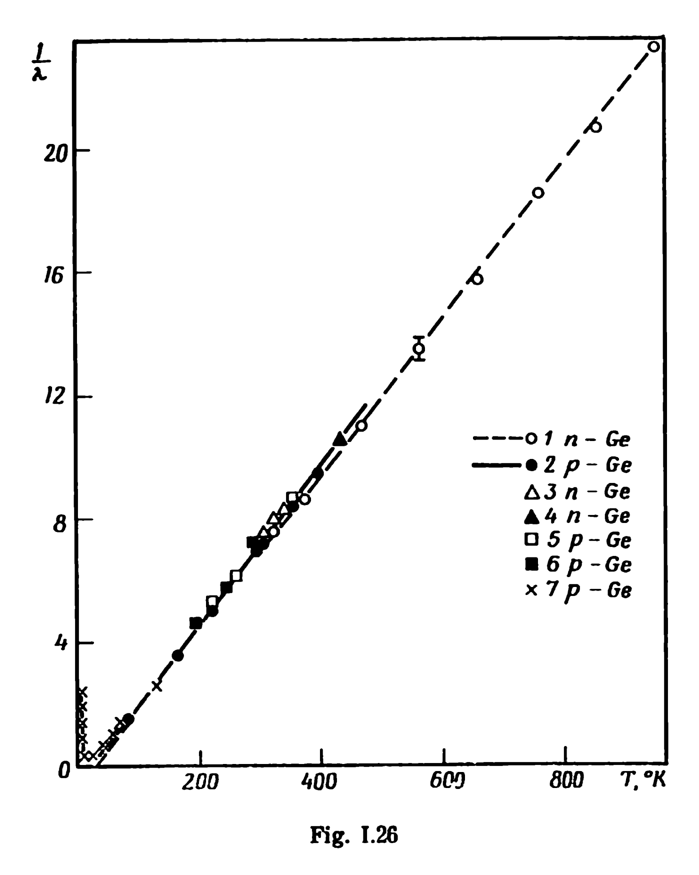


Fig. I.26

La fig. I.26 représentant la variation thermique de la résistance thermique du Ge selon les données de différents chercheurs est reproduite d'après [749]; *1* [753]; *2* [749]; *3* [754]; *4* [755]; *5* [17]; *6* [684]; *7* [756].

On a fait remarquer dans [736] que la loi $\lambda_r \sim T^{-1}$, qui d'après la théorie doit être valable à partir de $T > \theta$, s'applique en fait pour la majorité des cristaux à partir

de $T \gg \theta/4$, donc dans des conditions où la majeure partie du spectre des phonons y compris les vibrations optiques sont encore très faiblement excitées.

La validité de la loi $\lambda_r \sim T^{-1}$ pour $T \leqslant \theta$ peut s'expliquer par ce que les vibrations de hautes fréquences (y compris les fréquences optiques) n'interagissent pas avec les vibrations acoustiques de grandes longueurs d'onde et possèdent une faible vitesse de groupe. Dans ces conditions ou bien ils ne contribuent que très faiblement à la conductivité thermique, ou bien le ralentissement des phonons acoustiques provoqué par leurs interactions avec les phonons optiques se trouve compensé par une plus forte participation des branches optiques au transport de la chaleur [736]. Une réponse moins univoque à cette question pourrait être obtenue en utilisant des méthodes neutronographiques, qui permettent en principe la mesure non seulement de la vitesse de groupe des phonons, mais aussi de leur longueur de libre parcours [737].

L'étude de la dépendance $\lambda_r(T)$ aux températures $T \gg \theta$ présente un intérêt particulier. A ces températures, à mesure que $\bar{l}_{ph}$ tend vers la distance interatomique, λ_r doit décroître plus lentement que dans le cas d'une loi T^{-1}, ce qui signifie que la λ_r d'un cristal doit tendre vers la conductivité thermique des corps amorphes, pour lesquels λ ne dépend que faiblement de T. D'un autre côté, à des températures aussi élevées la baisse de λ_r accompagnant une augmentation de T peut être plus importante par suite de l'accroissement du nombre de collisions auxquelles participent quatre phonons.

Les études expérimentales aux températures $T \gg \theta$ sont rendues difficiles d'une part par l'augmentation du rôle que jouent les porteurs dans le transport de la chaleur [764, 765, 792], et d'autre part par le fait qu'en l'absence d'un courant électrique les corps solides deviennent plus transparents au rayonnement dans la région IR du spectre et que la conductivité thermique par photons commence à jouer son rôle [766, 767].

La conductivité thermique de réseau λ_r^3 peut être notablement influencée par la présence d'impuretés; selon [734, 738] cette dépendance s'exprime par

$$\frac{\lambda_0}{\lambda_{imp}} = 1 + \frac{N}{N_0} \varphi \frac{l_0}{a}, \tag{I.81}$$

où N et N_0 sont les nombres d'atomes d'impureté et d'atomes propres du réseau par cm^3; λ_0 et l_0 caractérisent le cristal pur (non dopé); a est le paramètre du réseau cristallin; $\varphi = \frac{s}{a^2}$; s la section efficace de diffusion des phonons sur chacun des centres d'impureté (dans les solutions de substitution $\varphi < 1$).

La formule (I.81) n'est applicable que si $N \ll N_0$.

Les études de la conductivité thermique de cristaux de Ge de types n et p, renfermant des quantités de donneurs ou d'accepteurs comprises entre 10^{14} et 10^{19} cm^{-3}, à des températures comprises entre 2 et 90 K ont montré [745] que même un dopage faible du Ge (surtout par des impuretés du groupe III) provoque une forte diminution de λ aux basses températures et modifie même la loi de sa variation thermique. Dans [768] on rapporte les différences que l'on observe entre l'influence qu'exercent sur la variation de la conductivité thermique aux basses températures les dopages du Ge par les impuretés Sb et As à des concentrations comprises entre $6 \cdot 10^{16}$ et $2 \cdot 10^{18}$ cm^{-3}. Analysant la diffusion des phonons par les centres donneurs dans le Ge on a tenu compte dans [769] de ce que dans l'approximation de la masse effective les états électroniques les plus bas de ces centres sont quatre fois dégénérés, tandis que si l'on admet l'existence d'écarts à cette approximation, ces états électroniques forment des niveaux triplets et singlets dont les énergies diffèrent de 4Δ. L'éventualité de transitions virtuelles entre ces niveaux détermine une énergie d'interaction anormalement grande entre les vibrations propres de réseau et les électrons des centres donneurs, ce qui entraîne

une probabilité anormalement grande de la diffusion des phonons; celle-ci est de plusieurs ordres plus grande que celle de la diffusion normale par les impuretés. Les estimations basées sur ce que le Δ de As est près de 7 fois plus grand que celui de Sb indiquent, en parfait accord avec l'expérience, que la probabilité de diffusion sur les centres As est beaucoup plus petite que sur les centres Sb. Dans le cadre de ces considérations il a été possible, d'une part, de donner une explication de l'existence d'une variation thermique de λ aux très basses températures (1,3-4 K) plus forte que celle donnée par la loi $\lambda \sim T^3$, et, d'autre part, d'expliquer pourquoi la probabilité de diffusion des phonons est déterminée par le nombre de centres occupés (par des électrons), et non par leur concentration totale. Un développement ultérieur de ces considérations est donné dans [818, 819].

Selon [769] la diffusion des phonons par les électrons fixés sur les centres donneurs dans les conditions où $\hbar\omega \ll 4\Delta$ s'exprime par:

$$\frac{1}{\tau_\lambda} = \frac{N_d}{\pi\rho^2}\left(\frac{\Xi_u^2}{\Delta}\right)^2 \frac{\omega^4}{2^3 3^4 5}\left(\frac{2}{3v_L^7} + \frac{1}{v_T^7}\right)\Phi(\lambda, \vec{q})\,\chi(q), \quad \text{(I.82)}$$

où N_d est la concentration de donneurs neutres; Ξ_u la constante de déplacement du potentiel de déformation; ω la fréquence du phonon; 4Δ le dédoublement de l'état fondamental dû à l'interaction vallée-orbite; ρ la densité; v_L et v_T les vitesses du son longitudinale (L) et transversale (T); $\Phi(\lambda\vec{q})$ le facteur d'anisotropie (λ se rapporte à la polarisation); $\vec{q}$ le vecteur d'onde du phonon; $\chi(q)$ caractérise la coupure de la diffusion dans les cas où la longueur d'onde du phonon est plus petite que le rayon de l'orbite de l'électron fixé sur le donneur.

Dans [770] on présente les résultats du calcul d'une diffusion analogue (de par sa nature) des phonons dans le cas concret où leur énergie est voisine de 4Δ. Les deux théories fournissent des résultats conformes aux données

expérimentales relatives au Ge de type n et permettent d'expliquer pourquoi dans le silicium les donneurs (qui s'y caractérisent par des valeurs plus petites de Ξ_u et des valeurs plus grandes de 4Δ) ne diffusent pas les phonons (tout au moins jusqu'à $N_d \approx 10^{15}$ cm^{-3}) et n'exercent donc aucune influence sur la valeur de λ [771].

La méthode des impulsions thermiques [772] (qui permet d'observer la diffusion de phonons de différentes polarisations) a été mise en œuvre dans [773] afin de recueillir une information détaillée sur les processus de diffusion des phonons par des impuretés déionisées dans le Ge de type n et p, et dans le Si de type p. Il a été établi que dans les directions ⟨100⟩ de cristaux de Ge dopés par As et par Sb, l'amortissement des ondes thermiques transversales est beaucoup plus fort que celui des ondes longitudinales, ce qui est une conséquence directe de la symétrie de la bande de conduction et confirme les prévisions théoriques [769]. De même dans le silicium de type p dopé par les accepteurs B et In, les ondes transversales sont diffusées plus fortement que les ondes longitudinales. Par contre dans le Ge de type p dopé au Ga ou In ce sont les vibrations longitudinales qui sont amorties plus rapidement que les ondes transversales. Dans [773] on attribue la différence de comportement des accepteurs dans le Si et le Ge à ce que la bande qui se scinde de la bande principale par suite de l'interaction spino-orbitale joue un rôle moins important dans le Ge que dans le Si.

Dans [774] on présente l'influence des impuretés Ga et Fe sur la conductibilité thermique du Ge.

Comme la probabilité de la diffusion des phonons dépend du nombre de centres donneurs occupés par les électrons et non de leur concentration totale [769] il n'est nullement exclu que les différences de conductibilité thermique des cristaux de Ge de types n et p (question qui a été traitée dans [775, 17, 749, 756]) soient déterminées par une différence de la concentration des centres d'im-

puretés profonds qui, dans les conditions de mesure de ces cristaux, sont pratiquement tous occupés. Cette conclusion ne contredit pas les résultats de [776], où l'on montre que les cristaux de Ge de types n et p (d'une résistivité $\rho_{300\ K}$ variant de 0,0205 à 26,0 $\Omega\cdot$cm) qui ont été produits dans des conditions technologiques équivalentes, présentent des valeurs de λ indépendantes, toutes choses égales d'ailleurs, du type de conductivité des cristaux. On a trouvé des valeurs identiques de λ dans des cristaux de type n et de type p dans [745 et 777].

L'étude de l'influence exercée par les impuretés sur la conductivité thermique du Ge de type n aux très basses températures [778] a montré qu'au-dessous de 3 K $\lambda \sim T^n$ avec $3,7 \leqslant n \leqslant 4,5$ (selon les cristaux). La dépendance $\lambda = f(N_D - N_A) \equiv f(n_e)$ était la même pour les cristaux compensés et non compensés. L'exposant n figurant dans $\lambda \sim T^n$ ($2 \leqslant T \leqslant 10$ K) avait une valeur différente pour les impuretés Sb et As, ce qui a trouvé son explication dans les causes considérées ci-dessus [769, 779].

La mesure de λ entre 0,2 et 4 K de monocristaux de Ge de type p de différentes concentrations ($10^{14} \leqslant n_p \leqslant$ $\leqslant 10^{19}$ cm^{-3}) a également montré [780] que lorsque $n_p \leqslant 10^{15}$ cm^{-3}, $\lambda \sim T^3$, tandis que lorsque $n_p \approx$ $\approx 2,3\cdot 10^{16}$ cm^{-3}, $\lambda \sim T^{3,8}$. Dans les cristaux plus dégénérés, $\lambda \sim T^3$ que lorsque $T > 4$ K et $T < 0,5$ K; aux températures intermédiaires l'exposant est plus petit que 3. On a également observé une relation $\lambda \sim T^{2,4}$ aux basses températures dans [729]. Ces différentes données expérimentales permettent de conclure que la relation $\lambda \sim T^3$, que prévoit la théorie pour le domaine des basses températures, ne doit s'observer que lorsque les cristaux ne comportent ni blocs formant une structure mosaïque [746], ni impuretés [745] ni d'autres défauts [747].

La fig. I.27 représente les courbes $\lambda = \lambda(T)$ qui ont été relevées sur des cristaux de Ge renfermant diffé-

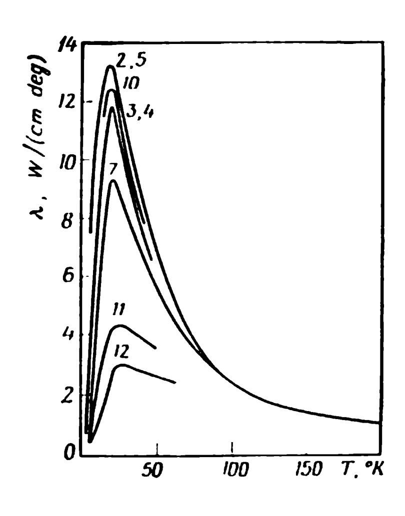


Fig. I.27

rentes concentrations d'impuretés du type donneur et du type accepteur [745] ; Ge de type n, courbes *2* et *5*, $n_e = 1 \cdot 10^{13}$ cm^{-3}; Ge de type p, courbe *10*, $n_p = 1 \cdot 10^{15}$ cm^{-3}; courbe *3*, $n_p = 1 \cdot 10^{14}$ cm^{-3}; courbe *7*, $n_p = 2{,}3 \cdot 10^{16}$ cm^{-3}; courbe *11*, $n_p \geqslant 2 \cdot 10^{18}$ cm^{-3}; courbe *12*, $n_p = 1 \cdot 10^{19}$ cm^{-3}; courbe *4*, $n_p = 1{,}9 \cdot 10^{14}$ cm^{-3}. Les valeurs maximales sur les courbes $\lambda_p(T)$ se situent en règle générale entre $0{,}035\,\theta$ et $0{,}045\,\theta$ [748] ; la hauteur des maximums de λ_p dépend de la concentration d'impuretés et d'autres défauts de structure des cristaux, ce qui est démontré par les résultats de mesure de $\lambda(T)$ sur des cristaux de Ge irradiés par des électrons [781] et des neutrons [353]. Il est remarquable qu'un rétablissement partiel de la conductibilité thermique de cristaux irradiés par un flux d'électrons se produit dès une température de ≈ 35 K, tandis qu'un rétablissement total de λ ne se réalise par recuit qu'à $T \approx 405$ K [781].

La conductivité thermique aux basses températures du Ge a également été déterminée et interprétée dans [782, 783]. Il est caractéristique que la relation entre la conductivité thermique réduite $\lambda^* = \lambda/\lambda_{max}$ et la température réduite $T^* = T/T_{max}$ se laisse décrire pour la majorité des matériaux étudiés (Ge, Si, Bi, Te, Se) par une courbe unique, quelle que soit la teneur en impuretés et en défauts de structure des cristaux [820]. Il existe un lien naturel entre λ_p et la température de fusion [739, 740], le coefficient de dilatation linéaire [741] et la microdureté des cristaux [742, 743].

On peut considérer dans de nombreux cas que le coefficient de la conductivité thermique totale s'obtient en additionnant le coefficient de la conductibilité thermique de réseau λ_r, que posséderait le corps solide en l'absence d'une composante électronique de la conductibilité et le coefficient de la conductibilité thermique λ_e due aux électrons ou aux trous:

$$\lambda = \lambda_r + \lambda_e.$$

Puisqu'il n'y a pas d'électrons libres dans les cristaux diélectriques on doit avoir $\lambda \equiv \lambda_r$. Dans les cristaux métalliques $n_e \approx 10^{22}$ cm^{-3}, et $\lambda_e > \lambda_r$. Dans les semiconducteurs où un type de porteurs est nettement majoritaire, la valeur de λ_e est reliée à la conductibilité électrique σ par l'équation de Wiedemann-Franz:

$$\frac{\lambda_e}{\sigma} = LT = K\left(\frac{k}{e}\right)^2 T, \qquad \text{(I.83)}$$

où $L \equiv K\left(\frac{k}{e}\right)^2$ est le nombre de Lorentz; $K = r + \frac{1}{2}$; r l'exposant figurant dans la relation $l \sim E^r$. Pour un gaz électronique dégénéré $K = \frac{\pi^2}{3} = 3,3$.

Les estimations quantitatives présentées dans [744] indiquent que dans les cristaux de Ge et de Si fortement dégénérés ($N_{Ge} \approx 5 \cdot 10^{19}$ cm^{-3}, $N_{Si} \approx 8 \cdot 10^{19}$ cm^{-3}) le rapport $\frac{\lambda_e}{\lambda_r}$ est respectivement égal à 0,02 et 0,006.

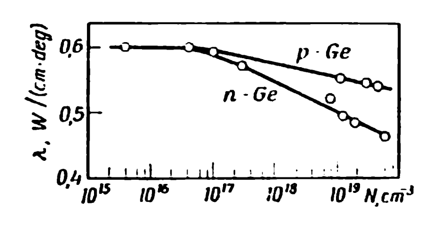


Fig. I.28

Dans [750, 751] on a déterminé la conductibilité thermique du Ge de type *n* fortement dopé. La fig. I.28 représente la dépendance de la conductibilité thermique de cristaux de Ge de type *n* et *p* à $T \approx 300$ K avec la concentration de l'impureté. La fig. I.29 représente la variation thermique de la conductibilité thermique de cristaux de Ge renfermant différentes concentrations d'arsenic: (N_{As} par cm^{-3}); $3{,}6 \cdot 10^{15}$ (*1*); $1 \cdot 10^{17}$ (*2*); $3 \cdot 10^{17}$ (*3*); $8{,}8 \cdot 10^{18}$ (*4*); $1{,}3 \cdot 10^{19}$ (*5*); $5{,}4 \cdot 10^{19}$ (*7*).

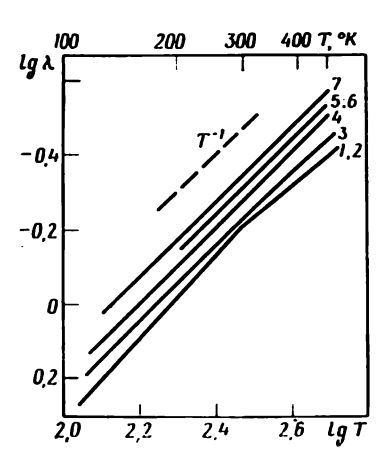


Fig. I.29

De ces expériences il a été déduit que $\varphi \gg 1$. Puisque l'As forme avec le Ge des solutions solides de substitution, la valeur $\varphi > 1$ témoigne de ce que dans les cristaux de Ge fortement dopés les phonons sont diffusés non par les atomes d'As, mais par d'autres centres dont la concentration croît avec le taux de dopage [744]. Les auteurs de [751] sont d'avis que les centres responsables de la diffusion des phonons pourraient être des lacunes dont la concentration N_V augmente avec la teneur en impuretés N selon la relation [752]:

$$N_V = \frac{N_{V_i}}{n_i} \cdot N, \qquad (I.84)$$

où N_{V_i} et n_i représentent respectivement les concentrations des lacunes et des porteurs dans un cristal à conduction intrinsèque.

La conductibilité thermique du Ge aux hautes températures a été déterminée dans un grand nombre d'études: 300-850 K [734]; 300-1080 K [753]; 370-970 K [784]; 500-1000 K [785]; 80-440 K [749]; 3-1020 K [731]; 300-700 K [787].

Aux températures supérieures à θ, la théorie de la diffusion des phonons par les phonons [732] conduit à une relation $\lambda_r \sim \frac{1}{T}$ $\left(\text{ou bien } \frac{1}{\lambda_r} \sim T\right)$. Cependant lorsque la température est suffisamment haute, ces relations ne sont plus strictement suivies, ainsi que cela a été démontré dans [734] et ultérieurement dans [753, 749, 786, 731].

Dans [731] on a observé un brusque accroissement de λ aux températures supérieures à 940 K, ce qui a été interprété par un transport accru de chaleur par les électrons et les trous. Ce mécanisme de transport comporte deux composantes. La première concernant le gaz de porteurs libres est déterminée par la loi de Wiedemann-Franz. La deuxième apparaît par suite de la diffusion ambipolaire

des paires électron-trou sous l'influence d'un gradient de température ∇T. Par le premier de ces processus chaque porteur transporte une énergie $\approx kT$ tandis que l'énergie transportée par une paire de porteurs par le second processus est approximativement égale à la largeur de la bande interdite du semiconducteur. C'est d'abord dans [764], puis dans [765] et [788] qu'il a été établi que pour les semiconducteurs la conductibilité thermique déterminée par la diffusion des porteurs de signes opposés est donnée par :

$$\lambda_e \equiv \lambda_{1,2} = 2(\sigma_1 + \sigma_2) T \left(\frac{k}{e}\right)^2 + \frac{\sigma_1 \sigma_2}{\sigma_1 + \sigma_2} T \left(\frac{k}{e}\right)^2 \left[\frac{\Delta \mathscr{E}_G}{kT} + 4\right]^2, \qquad \text{(I.85)}$$

où les indices 1 et 2 désignent respectivement les électrons et les trous, e est la charge de l'électron, $\Delta \mathscr{E}_G$ la largeur indirecte de la bande interdite du Ge à la température T.

Dans [731] on a calculé à l'aide de la formule (I.85) la valeur de $\lambda_{1,2}$ en utilisant les données suivantes : la conductivité électrique $\sigma(T)$ du Ge dans le domaine intrinsèque (de 260 K environ jusqu'au point de fusion) [35, 789], la variation thermique de la largeur de bande interdite $\Delta \mathscr{E}_G(T) = 0{,}772 - 0{,}000365 \cdot T$ eV [34]. Les valeurs calculées de $\lambda_{1,2}$ sont quantitativement conformes aux données expérimentales.

Dans [753], procédant à une analyse des données expérimentales basées sur l'égalité $\lambda_{tot} = \lambda_r + \lambda_e$ on a également réussi à dégager la composante électronique de la conductibilité thermique $\lambda_e \equiv \lambda_{1,2}$. En comparant ces données tirées de l'expérience avec les résultats d'un calcul selon une formule analogue à (I.85) (courbe en pointillé sur la fig. I.30), on constate que l'accord obtenu est satisfaisant. Les divergences que l'on observe entre les valeurs calculées et expérimentales de λ_e aux températures les plus hautes peuvent être dues à ce qu'on néglige

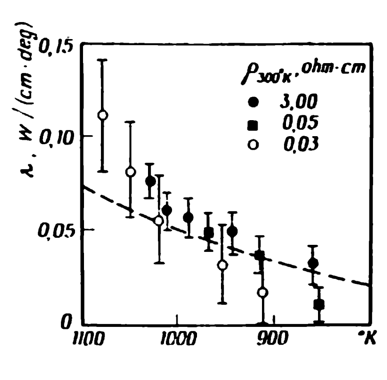


Fig. I.30

le transport de chaleur assuré par les photons, qui est donné par la formule [766] :

$$\lambda_{ph} = \frac{16}{3} \frac{n^2 \sigma_0 T^3}{k} \text{ cal} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{degré}^{-1}, \qquad (I.86)$$

où n est l'indice de réfraction ; $\sigma_0 = 1{,}38 \cdot 10^{-12}$ cal/cm^2 × × s·degré^4 ; k le coefficient d'absorption en cm^{-1} pour la longueur d'onde correspondant aux maximums d'émission à la température T.

Si $\frac{1}{k} \gg d$, d étant le diamètre du cristal considéré, l'équation (I.86) devient

$$\lambda_{ph} = \frac{16}{3} n^2 \sigma_0 T^3 d \text{ cal} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{degré}^{-1}. \qquad (I.87)$$

C'est précisément le surcroît de conductivité déterminé par ce mécanisme aux hautes températures qui explique les déviations à la loi $\frac{1}{\lambda} \sim T$ [749].

En ce qui concerne le mécanisme de la conductivité thermique par excitons, qui a fait l'objet d'études géné-

rales [734, 790], on peut dire que puisque dans le Ge l'énergie de liaison des excitons est petite ($\approx$0,006 eV [34]) devant kT (0,086 eV à 1000 K), les excitons doivent être dissociés et ne peuvent donc contribuer au transfert de la chaleur [791].

Des mesures de la conductibilité thermique de Ge à l'état solide et à l'état liquide ont été effectuées [793] en utilisant deux procédés indépendants, précédemment décrits dans [794, 795]. La fig. I.31 représente la variation de la conductivité thermique de Ge à l'état solide et à l'état liquide : courbe *1* — d'après [793] les points expérimentaux marqués (●) ont été obtenus par le procédé des cylindres coaxiaux [794], ceux marqués (○) par le procédé de la couche plane [795] ; courbe *2* — les résultats de [753] ; courbe *3* — selon [803] ; courbe *4* — selon [731, 804].

Les données représentées fig. I.31 permettent de tirer les conclusions suivantes :

1. La conductibilité thermique du Ge solide à proximité de son point de fusion est égale à $\lambda_{sol}=16$ W/m·degré.

2. Entre 750 et 1000 K $\lambda_{sol} \sim T^{-1,5}$. Etant donné que selon les estimations faites dans [793] λ_E à ces températures ne représente que 10% de λ_{tot}, la brusque variation de la conductibilité avec la température doit être attribuée à des processus de diffusion des phonons [796].

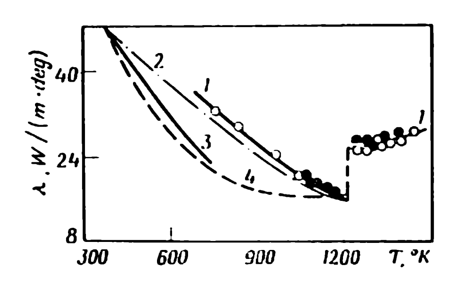


Fig. I.31

3. Le calcul de la composante électronique λ_E basé sur les données relatives à la conductivité électrique [35, 72] fournit une valeur $\lambda_E = 4{,}2$ W/m·degré.

4. Lorsque le Ge commence à fondre on observe une brusque augmentation de λ qui passe de 16 à ≈ 25 W/m × × degré ; lorsqu'on élève la température du bain fondu, λ_{liq} augmente encore légèrement.

En utilisant différentes relations empiriques ou semi-empiriques établies pour évaluer la conductibilité thermique de liquides simples [797, 798], on obtient pour le Ge liquide que le transfert de chaleur par les vibrations thermiques devrait être $\leqslant 0{,}5$ W/m·degré, donc une valeur beaucoup plus petite que la composante phonique de la conductibilité thermique du Ge cristallin au-dessous du point de fusion. On peut en conclure que le brusque accroissement de la conductibilité thermique du Ge lors de sa fusion est dû en totalité à l'augmentation de la concentration des électrons libres, qui apparaissent par rupture des liaisons hybrides covalentes (sp^3) et d'une « métallisation » concomittante du liquide [798-802]. Cependant le nombre de Lorenz du Ge fondu est notablement plus petit que la valeur établie par Sommerfeld pour les métaux, n'étant égal qu'à $1{,}5 \cdot 10^{-8}$ W·ohm/degré^2.

Ainsi que nous l'avons déjà indiqué, la diffusion de phonons par les donneurs dépend dans une large mesure de la structure fine de l'état électronique fondamental des donneurs. D'autre part, il est bien connu que la structure électronique des états les plus bas d'un donneur peut être aisément modifiée par une tension élastique [805-809], ce qui doit nécessairement modifier la diffusion des phonons par les centres donneurs. Les états énergétiques les plus bas d'un donneur ne seront modifiés notablement que si les tensions mécaniques sont suffisantes pour provoquer une altération de l'énergie des vallées d'une quantité de l'ordre de 4Δ [805]. Il en résulte que si $\Xi_u \varepsilon = 4\Delta$ (Ξ_u est la constante de déplacement du potentiel de déformation), et $\varepsilon = X/c_{44}$ la valeur de la tension

mécanique X qui doit être appliquée sera déterminée par

$$X \approx 4\Delta \cdot \frac{c_{44}}{\Xi_u} \approx 2 \cdot 10^7 \text{ dyn/cm}^2$$

(cas du Ge dopé par Sb).

Comme la valeur de 4Δ pour As incorporé dans le réseau du Ge est de presqu'un ordre de grandeur plus grande que pour le Sb, la valeur critique de la contrainte mécanique X, évaluée selon la formule ci-dessus, sera d'autant de fois plus grande pour As que pour Sb.

En étudiant les propriétés thermiques du Ge dopé par Sb, il a été montré dans [810] qu'en soumettant un cristal de Ge à une traction uniaxiale le long des directions ⟨111⟩ ou ⟨110⟩, on provoque un fort accroissement de sa conductibilité thermique (entre 1,5 et 4,2 K), tandis que sa résistance thermique diminue (fig. I.32). Comme on pouvait s'y attendre d'après les considérations que nous avons exposées, l'effet de piézoconductibilité thermique ne se

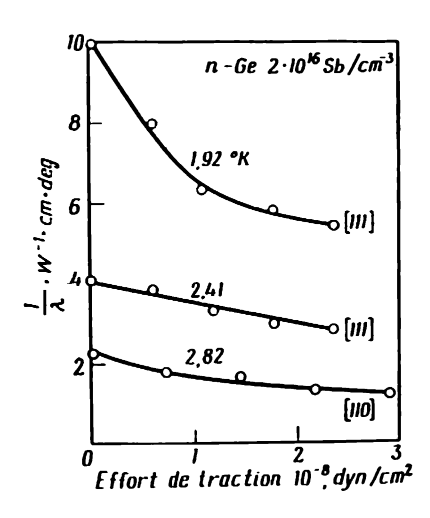


Fig. I.32

manifestait pratiquement pas (même lorsque $X \approx 1-$ $-2 \cdot 10^8$ dyn/cm^2) dans des cristaux de Ge non dopés de type n ($\rho \approx 31\ \Omega \cdot$cm $\langle 111 \rangle$, de type p, $\rho_{300} \approx 47\ \Omega \cdot$cm $\langle 110 \rangle$). ou dopés à l'As (N_{As}) $\approx 2 \cdot 10^{16}$ cm^{-3}, et au Sb ($N_{Sb} \approx$ $\approx 1 \cdot 10^{16}$ cm^{-3}) d'orientation $\langle 100 \rangle$.

La variation que subit la conductibilité thermique de cristaux cubiques (Ge, NaCl, KCl, LiF, KBr, KJ, PbTe) soumis à une compression uniaxiale a été étudiée dans [811]. Des cristaux de Ge de type n, $n_{80\,K} \approx 5{,}5 \cdot 10^{13}$ cm^{-3} et $n_{300\,K} \approx 1{,}2 \cdot 10^{18}$ cm^{-3} (dopé au Sb) ont été étudiés à différentes températures comprises entre 100 et 376 K; lors d'une compression dans une direction $\langle 100 \rangle$ leur conductibilité thermique diminuait d'une quantité $\delta\lambda/\lambda_0$ indépendante de la teneur en impuretés. Dans [811] les variations $\delta\lambda/\lambda_0$ sont représentées en fonction de la déformation $\varepsilon = (S_{11} - S_{12})\ X$, X étant la contrainte de compression en dyn/cm^2, S_{11} et S_{12} les modules d'élasticité. Il a été établi que la variation thermique de la conductibilité thermique du Ge soumis à une compression élastique s'exprime par la relation:

$$|\delta\lambda(\varepsilon)| \sim T^{-1,4}.$$

On notera qu'on n'a pas observé de variation de λ dans des cristaux de Te hexagonal soumis à l'action d'une pression appliquée.

En remarquant que les procesus de diffusion dépendent du rapport entre la longueur d'onde et la dimension des centres de diffusion et que les longueurs d'onde des électrons sont d'un ordre de grandeur plus grandes que celles des phonons principaux, on a proposé [738, 812] d'utiliser des solutions solides où les centres de diffusion sont répartis à une échelle atomique. En effet lorsqu'on remplace un matériau semiconducteur par une de ses solutions solides, la conductibilité thermique diminue plus rapidement que la mobilité des porteurs de charge. Cela tient à ce que la longueur de libre parcours moyen des phonons dans des solutions solides équimoléculaires

(à 50 %) atteint à peine 3-5 distances interatomiques du réseau [813]. La conductibilité thermique des solutions solides Ge-Si a été déterminée à différentes températures dans [738, 813-817].

On trouvera des renseignements plus détaillés sur la conductibilité thermique des solides dans les monographies [821-823].

I.6. Les processus de diffusion dans les semiconducteurs

Sous l'effet de l'agitation thermique les atomes du réseau cristallin (ou les atomes d'impuretés qui y sont incorporés) se déplacent d'un point à un autre. Si la répartition des atomes n'est pas uniforme et qu'il existe des gradients de concentration, il apparaît dans ce milieu un flux de diffusion de particules dirigé dans un sens tel qu'il tend à égaliser les différences de concentration ; ce flux de diffusion est caractérisé par la loi de Fick

$$j = -D \nabla N, \qquad (I.88)$$

où N est la concentration des particules qui diffusent, D le coefficient de diffusion exprimé en cm^2/s. L'équation (I.88) détermine la vitesse de passage de particules réparties d'une façon non uniforme à travers l'unité de surface du milieu, le flux étant stationnaire.

Considérons tout d'abord un état non stationnaire du flux de diffusion, afin de déterminer la loi définissant l'accumulation de matière en un point donné en fonction du temps. Dans le cas particulièrement simple d'une diffusion monodimensionnelle le long de l'axe d'un cylindre, de section droite unitaire, l'accumulation de particules dans un élément de volume dx, délimité par les plans 1 et 2 perpendiculaires à l'axe du cylindre et distants de dx l'un de l'autre, s'exprimera par:

$$j_1 - j_2 = -D \frac{\partial N}{\partial x} + D \frac{\partial}{\partial x} \left(N + \frac{\partial N}{\partial x} dx \right) = \frac{\partial N}{\partial t} dx,$$

on en tire

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D\frac{\partial^2 N}{\partial x^2}. \tag{I.89}$$

Dans le cas tridimensionnel on écrira:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D\frac{\partial^2 N}{\partial t^2} + D\frac{\partial^2 N}{\partial y^2} + D\frac{\partial^2 N}{\partial z^2}, \tag{I.90}$$

ou encore

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D\nabla^2 N. \tag{I.91}$$

Ces équations caractérisent le processus de diffusion dans un milieu isotrope. Pour un milieu anisotrope, on devra écrire:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D_x\frac{\partial^2 N}{\partial x^2} + D_y\frac{\partial^2 N}{\partial y^2} + D_z\frac{\partial^2 N}{\partial z^2}. \tag{I.92}$$

En procédant à un changement de variables:

$$\xi = \frac{x\sqrt{D}}{\sqrt{D_x}}; \quad \eta = \frac{y\sqrt{D}}{\sqrt{D_y}}; \quad \zeta = \frac{z\sqrt{D}}{\sqrt{D_z}}$$

l'équation (I.92) se laisse ramener à la forme de l'équation (I.90):

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 N}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 N}{\partial \eta^2} + \frac{\partial^2 N}{\partial \zeta^2}\right), \tag{I.93}$$

à condition de changer de systèmes de coordonnées; les méthodes élaborées pour la résolution de l'équation (I.90) sont alors applicables à l'équation (I.93).

Si cependant le coefficient de diffusion D dépend de N, on aura à résoudre une équation de la forme:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial N}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(D\frac{\partial N}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(D\frac{\partial N}{\partial z}\right). \tag{I.94}$$

Tous les détails de résolution de ces différentes équations, que ce soit en régime stationnaire ou non stationnaire, sont exposés dans la monographie [824].

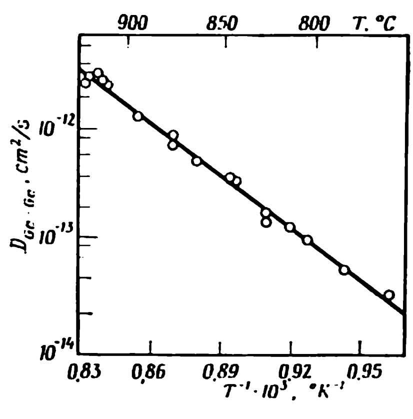


Fig. I.33

L'étude thermodynamique du processus de diffusion fait apparaître le rôle déterminant qu'y joue le gradient de potentiel chimique, et non seulement le gradient de concentration [611].

Le coefficient de diffusion dépend de la température d'après la formule:

$$D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \qquad (I.95)$$

où R est la constante des gaz, Q l'énergie d'activation du processus de diffusion; D_0 le facteur de diffusion. Q et D_0 sont les pricipaux paramètres d'un processus de diffusion. Ils sont intimement liés aux propriétés physico-chimiques du matériau au sein duquel s'effectue la diffusion ainsi qu'aux propriétés des particules qui diffusent dans ce milieu.

L'autodiffusion est un cas particulier de la diffusion, conduisant à une égalisation de la composition isotopique dans la masse du cristal. Les processus d'autodiffusion dans le Ge ont été décrits dans [825-831]. Les études ex-

périmentales ont montré que le coefficient d'autodiffusion $D_{\text{Ge-Ge}}$ était 50 à 100 fois plus petit que le coefficient D des atomes étrangers diffusant le plus lentement dans le Ge.

La fig. I.33 représente la variation de $D_{\text{Ge-Ge}}$ en fonction de la température selon les données de [828]; les valeurs des paramètres du processus d'autodiffusion dans le Ge sont rassemblés dans le tableau I.10.

Tableau I.10

Les paramètres de l'autodiffusion du Ge

Intervalle de température, °C	D_0, cm²/s	Q		Références
		cal	eV	
789-864	87	73 500	≈ 3,2	[825]
766-928	7,8	68 500	≈ 3,0	[828]
731-916	44	72 500	≈ 3,1	[831]
731-916	11	69 400	≈ 3,0	[831]
—	10,8	69 000	≈ 2,99	[832]

Le mécanisme le plus probable de l'autodiffusion dans le Ge est celui du déplacement des atomes de Ge par les lacunes du réseau cristallin. Ce processus doit alors dépendre de la vitesse de formation des lacunes, ainsi que de la vitesse de changement de place d'une lacune et d'un atome avoisinant. Dans le cas de l'autodiffusion on écrira:

$$D_{\text{Ge-Ge}} N_{\text{Ge}} = D_V N_V$$

et donc

$$D_{\text{Ge-Ge}} = D_V \frac{N_V}{N_{\text{Ge}}}, \tag{I.96}$$

où N_{Ge} est la concentration d'atomes de Ge occupant les nœuds du réseau, N_V la concentration des sites vacants

et D_V leur coefficient de diffusion.

$$N_V = 3 \cdot 10^{23} \exp\left(-\frac{46\,000}{RT}\right) \text{ cm}^{-3};$$

$$D_V = 2{,}5 \exp\left(-\frac{22\,200}{RT}\right) \text{ cm}^2/\text{s}.$$

Les données qui ont été obtenues dans [832-834] ont exigé que soient précisés certains détails concernant ce processus d'autodiffusion dans Ge et Si. On a montré [834-835] que les radiations ionisantes et lumineuses accélèrent l'autodiffusion ; tout se passe comme si la variation de la charge des défauts accélérait leur migration à travers le cristal. Les actes élémentaires de la diffusion sont influencés dans une certaine mesure par l'énergie d'excitation des liaisons chimiques dans le cristal [836].

On a étudié la diffusion dans le volume des cristaux de Ge d'un grand nombre d'éléments donneurs et ac epteurs: Li [247, 248, 250]; Cu [94, 161, 169, 838-840]; Ag [841, 842]; Au [156]; Zn [246, 252, 844, 845]; B [246]; Ga [246, 252]; In [246, 843, 845, 846]; Ge [825-828, 830, 831]; Sn [255]; Pb [255]; P [246]; As [246, 843, 847]; Sb [246, 252, 848-850, 843, 844, 846]; Fe [851]; Ni [201]; Be [259] Te [845, 852]; Ta [853]; Tl [854, 865].

La diffusion dans le Ge des éléments des terres rares Ce^{141}, Nd^{147}, Sm^{153}, Tb^{160}, Yb^{175}, Lu^{175} a été étudiée dans [855].

Il est intéressant de noter que l'énergie d'activation de la diffusion du Tl ($\approx$3,4 eV [854]) est plus grande que l'énergie d'activation de l'autodiffusion. Des résultats analogues ont été obtenus dans les études de la diffusion du Cd [856], B [246], P [255]. On avance les considérations suivantes pour démontrer que la diffusion du Tl dans Ge s'effectue par le mécanisme lacunaire [854]. Selon la théorie du mécanisme lacunaire de la diffusion [857, 858], $\lg (D_0/\frac{1}{8}a^2\nu)$ (a est le paramètre de réseau du Ge, ν la fréquence de vibration de l'atome diffusant) varie linéairement avec l'énergie d'activation Q. En apportant les cor-

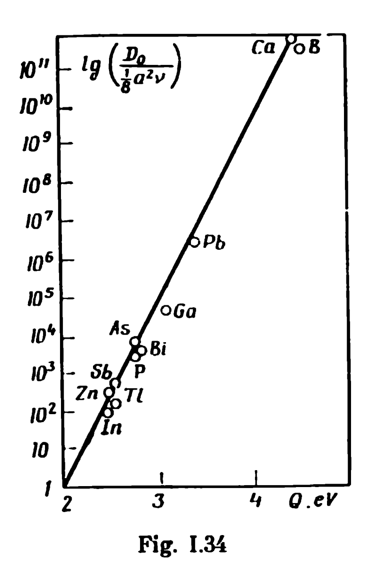


Fig. I.34

rections adéquates pour tenir compte des dimensions et de la compressibilité des atomes qui diffusent [859], la relation ci-dessus se traduit effectivement par une droite (fig. I.34) [856], ce qui constitue une preuve du mécanisme lacunaire de la diffusion.

La variation en fonction de la température des coefficients de diffusion est représentée (selon les données de [452]) fig. I.35, tandis que les valeurs numériques de D caractérisant la diffusion de certains éléments dans le Ge (à 800 °C) sont indiquées dans le tableau I.11. Les coefficients de diffusion des éléments des groupes III-V diffèrent de 6-7 ordres de grandeurs de ceux des éléments des groupes I et VIII.

Les éléments des groupes III et V qui forment avec le Ge des solutions solides de substitution se caractérisent par une faible vitesse de diffusion. On peut donc admettre qu'ils diffusent dans le Ge par le mécanisme lacunaire, les atomes de ces impuretés venant successivement occuper les sites vacants et échanger leur place avec les atomes de Ge occupant les sites réguliers du réseau. Les rayons ioniques des donneurs sont généralement plus petits que ceux des accepteurs. On ne peut cependant pas affirmer qu'un rayon ionique plus petit soit toujours lié à un coefficient de diffusion plus grand. Ce qui importe dans le cas d'une diffusion par les sites vacants [113], ce n'est pas tant la valeur absolue du rayon ionique que la différence entre celui-ci et le rayon ionique des particules consti-

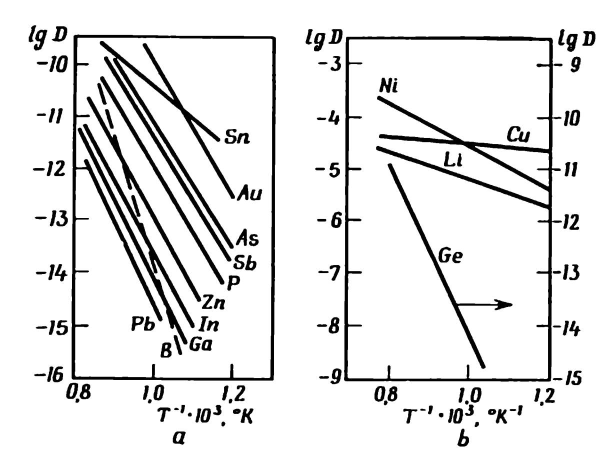


Fig. I.35

tuant le réseau hôte; la raison en est que c'est cette différence des rayons ioniques qui détermine l'importance des déformations locales du réseau cristallin.

L'apparition de ces déformations de réseau provoque une diminution de l'énergie de formation de lacunes au voisinage d'atomes étrangers [860], ce qui doit faciliter la diffusion, par exemple les interactions électrostatiques entre les ions qui diffusent et les défauts de la structure cristalline portant des charges électriques, ainsi que différents autres effets. Les valeurs de $D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$, caractérisant la diffusion des éléments des groupes II, III et V, se distinguent les uns des autres essentiellement par les valeurs de D_0, qui d'ailleurs s'accordent assez bien aux valeurs calculées par application de la formule semi-empirique de Langmuir-Dushman [861]:

$$D_0 = \left(\frac{a^2}{N_A h}\right) Q, \tag{I.97}$$

Paramètres caractérisant la diffusion

n° du groupe	I				II	III		
Symbole de l'élément	Li	Cu	Ag	Au	Zn	B	Ga	In
D à 800° C cm²/s	$8{,}6\times10^{-5}$	$2{,}8\times10^{-5}$	$8{,}8\times10^{-7}$	5×10^{-10}	1×10^{-12}	4×10^{-13}	1×10^{-13}	2×10^{-13}
Energie d'activation, eV	0,5	0,18, 1	1	2,5	2,16-2,8	4,6	2,5-3,14	2,16-2,5
Rayon covalent, Å	0,68	1,35	1,53	1,50	1,31	0,88	1,26	1,44

où a est le paramètre de réseau, N_A le nombre d'Avogadro, h la constante de Planck, Q la valeur expérimentale de l'énergie d'activation de la diffusion.

Dans [845], lors de l'étude de la diffusion dans le Ge de l'impureté « rapide » Ag on a décelé l'existence d'une composante « lente » de la diffusion, caractérisée par une solubilité limite $\approx 10^{18}$ atomes/cm³. De même dans le cas d'impuretés In et Zn diffusant «lentement » dans le Ge, on a constaté l'existence de composantes « rapides » ayant un $D \approx 10^{-8}$ cm²/s à 800 °C et une solubilité $\approx 10^{14}$-10^{15} atomes/cm³. Il a été établi que le Te présente dans le Ge deux composantes de diffusion, l'une « rapide» et l'autre « lente », caractérisées par des solubilités différentes. On a interprété ce comportement particulier en admettant qu'une partie des atomes diffusent par les sites interstitiels (diffusion « rapide ») et l'autre partie par les lacunes (diffusion « lente ») [845]. La vitesse d'avancement du front de diffusion, ainsi que les concentrations correspondantes, sont fort différentes selon le processus de diffusion. Dans l'exemple concret de la diffusion de l'Ag

de certains éléments dans le Ge

IV			V			VIII	
Ge	Sn	Pb	P	As	Sb	Fe	Ni
8×10^{-14}	$3{,}3\times 10^{-11}$	2×10^{-14}	$6{,}5\times 10^{-12}$	$4{,}0\times 10^{-11}$	$2{,}0\times 10^{-11}$	$1{,}6\times 10^{-6}$	$4{,}4\times 10^{-5}$
2,99-3,2	1,9	3,6	2,48	2,25-2,5	2,25-2,5	1,1	0,9
1,22	1,40	1,46	1,10	1,18	1,36	1,26	1,25

dans le Ge à 800 °C, les atomes d'Ag diffusant par le processus lent se déplacent de $\approx$ 2,4 μ en 2 heures, tandis que dans le même temps les atomes « rapides » pénètrent dans le cristal à une profondeur de $\approx$ 1600 μ. Les concentrations limites de ces deux processus sont dans un rapport égal à $1{,}3\cdot 10^4$.

Un examen de la fig. I.35 et du tableau I.11 montre que le Li, le Cu et le Ni présentent une vitesse de diffusion anormalement grande; une grande vitesse de diffusion correspond à un déplacement des atomes par les sites interstitiels, mécanisme ne présentant pas d'importantes barrières de potentiel à surmonter. Le propre de ce mécanisme de diffusion est que les atomes d'impuretés qui diffusent n'établissent pas de liaisons covalentes avec les atomes du réseau et leur taux d'ionisation peut être approximativement estimé par la relation :

$$\frac{N^+}{N_a} \approx \exp\left(-\frac{\Delta\mathscr{E}_{1,2}}{2kT}\right), \qquad \text{(I.98)}$$

où $\Delta \mathscr{E}_{1,2}$ est l'énergie d'ionisation des centres donneurs ou accepteurs. Il est évident que, lorsque $\Delta\ \mathscr{E}_1$ (Li) $\approx$ $\approx$ 0,0093 eV, dans toutes les conditions expérimentales de mesure de D ($\approx$ 700-900 °C), le Li se déplacera dans le réseau de germanium sous forme d'ions positifs Li^+, ce qui est conforme aux données de l'expérience [837, 862].

Il est difficile d'appliquer ce procédé d'estimation au Cu et au Ni, parce qu'ils sont incorporés dans les cristaux de Ge à parts presque égales dans les sites vacants et dans les sites interstitiels du réseau. Afin de préciser le signe et le nombre de charges électriques portées par les particules qui diffusent on effectue la diffusion en présence d'un champ électrique appliqué E dont la direction et le sens sont fixés. C'est par ce procédé qu'on a réussi à établir qu'aux températures élevées le Cu se trouve dans le réseau du Ge à l'état d'ions positifs [446, 452, 863, 864].

Une étude de l'influence d'un champ électrique appliqué sur la diffusion du Tl dans le Ge à 800-910 °C a permis de déterminer la charge et la mobilité efficaces des ions Tl^- [865].

Conformément à [866], la force qui agit sur un ion négatif se trouvant dans le réseau d'un cristal à conductibilité électronique est donnée par :

$$F = eE\,(z + nl\bar{\sigma}) = z^* eE, \tag{I.99}$$

où e est la charge de l'électron ; z la charge réelle de l'ion exprimé en unité de charge de l'électron ; n et l sont respectivement la concentration et la longueur de libre parcours des électrons ; $\bar{\sigma}$ la section efficace de diffusion des électrons par l'ion ; $z^* = z + nl\,\bar{\sigma}$ la charge efficace de l'ion.

Le Tl se comporte dans le Ge comme un accepteur, aussi diffuse-t-il par les lacunes à l'état d'ion Tl^-. Les données

de l'expérience fournissent une valeur de $nl\bar{\sigma} \approx 10$. On peut en conclure que l'effet d'entraînement résultant de la diffusion des porteurs par les ions Tl^- joue un rôle prépondérant dans le processus de transport dans un champ électrique. La valeur de $D_{Tl\text{-}Ge}$ (à 910 °C) $= 1{,}2 \times \times 10^{-11}$ cm²/s a été déterminée par le procédé de transport dans un champ électrique [865], et cette valeur se trouve en assez bon accord avec les données de [854].

L'exemple du comportement du Tl dans le Ge montre que l'interprétation des résultats des expériences de transport dans un champ électrique longitudinal E est rendue difficile parce que l'ion qui diffuse est soumis non seulement à une force proportionnelle au champ électrique appliqué, mais aussi à la force du « vent électronique ». L'effet d'entraînement des ions par les électrons (le « vent électronique ») devient notable lorsque la concentration $n_e \geqslant 10^{17}$ cm^{-3}. A $T \approx 800$ °C la constante de Hall dans le Ge, $R_{Hall} \approx 0{,}3$ cm³/C [866].

L'effet d'entraînement des ions par les électrons est en principe exclu lorsque le transport des ions s'effectue dans un champ de Hall transversal [867, 868], ce qui facilite grandement la détermination de la charge portée par les ions. Le déplacement transversal des ions provoqué par la force de Lorenz est dans les semiconducteurs typiques d'environ 7 ordres de grandeur plus petit que le déplacement dû au champ de Hall ; la force de Lorenz ne peut donc fausser les résultats des études de transport [868].

Le problème concernant la diffusion dans un semiconducteur de deux impuretés confèrent à celui-ci des types de conductibilité opposé (le processus de diffusion évoluant dans le champ électrique interne créé par les gradients de concentration de ces impuretés) a fait l'objet d'une analyse théorique détaillée dans [869]. Dans le cas simple d'une diffusion monodimensionnelle les flux de donneurs et d'accepteurs portant chacun une seule charge, ainsi que les flux d'électrons et de trous, s'expriment par les équa-

tions suivantes

$$\left.\begin{aligned} I_D &= -D_D\left(\frac{\partial N_D}{\partial x}+\frac{N_D eE}{kT}\right);\\ I_e &= -D_e\left(\frac{\partial n_e}{\partial x}-\frac{n_e eE}{kT}\right);\\ I_A &= -D_A\left(\frac{\partial N_A}{\partial x}-\frac{N_A eE}{kT}\right);\\ I_h &= -D_h\left(\frac{\partial n_h}{\partial x}+\frac{n_h eE}{kT}\right) \end{aligned}\right\} \qquad (I.100)$$

où D_D, D_A, D_e, D_h, N_D, N_A, n_e, n_h représentent respectivement les coefficients de diffusion et les concentrations des donneurs, des accepteurs, des électrons et des trous; E est la valeur moyenne du champ électrique interne créé par les gradients de concenration des donneurs et des accepteurs.

Lorsque les gradients de concentration des donneurs et des accepteurs sont dirigés dans le même sens, i.e. $\frac{\partial N_D}{\partial x}>0$ et $\frac{\partial N_A}{\partial x}>0$ $\left(\text{ou bien } \frac{\partial N_D}{\partial x}<0 \text{ et } \frac{\partial N_A}{\partial x}<0\right)$, partant de ce que le cristal n'est parcouru par aucun courant électrique, puisque $I_D+I_h=I_A+I_e$, le champ électrique interne s'exprime par

$$E\approx\frac{kT}{2n_i e}\left(\frac{\partial N_D}{\partial x}-\frac{\partial N_A}{\partial x}\right), \qquad (I.101)$$

où n_i est la concentration des porteurs de charge en régime intrinsèque. Il ressort de l'équation (I.101) que le champ électrique interne E qui apparaît lorsque les gradients de concentration des donneurs et des accepteurs sont dirigés dans le même sens, est plus petit que le champ créé par le gradient de concentration qui apparaît lorsque diffuse une seule impureté, et peut même être non seulement plus petit mais encore dirigé en sens inverse par rapport à celui-ci. Autrement dit, l'intensité et le sens du champ interne E sont entièrement déterminés par le rapport de ∇N_D à ∇N_A. Selon la valeur du rapport le

champ interne E peut accélérer ou ralentir le déplacement des ions qui diffusent. En présence d'un champ interne E, défini par l'équation (I.101) le flux d'ions est:

$$I_D = -D_D\left[\left(1+\frac{N_D}{2n_i}\right)\frac{\partial N_D}{\partial x} - \frac{N_D}{2n_i}\frac{\partial N_A}{\partial x}\right] = \\ = -D_{eff}\cdot\frac{\partial N_D}{\partial x}. \qquad \text{(I.102)}$$

Le coefficient efficace de diffusion des donneurs est:

$$D_{eff} = D_D\left[\left(1+\frac{N_D}{2n_i}\right) - \frac{N_D}{2n_i}\,\frac{\frac{\partial N_A}{\partial x}}{\frac{\partial N_D}{\partial x}}\right]. \qquad \text{(I.103)}$$

Puisque n_i augmente avec T, le champ interne E, en vertu de (I.101) doit décroître; lorsque $n_i \gg N_D$, le champ interne $E \to 0$ et $D_{eff} \equiv D_D$.

Dans le cas où les gradients de concentration des donneurs et des accepteurs sont dirigés à l'encontre l'un de l'autre, le champ interne

$$E \approx \frac{kT}{2n_i e}\left(\frac{\partial N_D}{\partial x} + \frac{\partial N_A}{\partial x}\right), \qquad \text{(I.104)}$$

est la résultante des deux gradients. Ce champ résultant interne E s'oppose dans ce cas au déplacement des électrons et des trous, mais favorise celui des ions, dont le coefficient efficace de diffusion est:

$$D_{eff} = D_D\left[\left(1+\frac{N_D}{2n_i}\right) + \frac{N_D}{2n_i}\,\frac{\frac{\partial N_A}{\partial x}}{\frac{\partial N_D}{\partial x}}\right]. \qquad \text{(I.105)}$$

Les conceptions essentielles de la théorie [869] sont en bon accord avec les données expérimentales représentées fig. I.36 qui illustre la dépendance du coefficient efficace de diffusion du Sb dans Ge avec le gradient de l'impureté de dopage (Al) (d'après [870]).

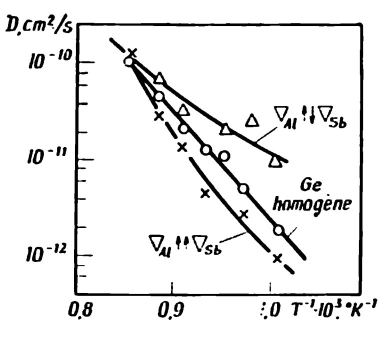


Fig. I.36

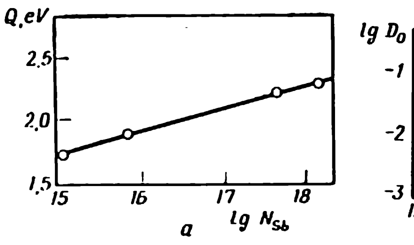
Plusieurs études expérimentales [871-876] ont été consacrées à l'influence exercée par un champ électrique interne sur la diffusion de différentes impuretés dans le Ge; lorsque les gradients de concentration des donneurs et des accepteurs sont dirigés en sens inverse, le champ interne E accélère la migration des ions à travers le réseau cristallin du Ge, tandis qu'elle est sensiblement ralentie lorsque les gradients de concentration sont dirigés dans le même sens. On a constaté que le champ interne E exerce une influence marquée sur la répartition spatiale de l'impureté dont la diffusion est plus rapide.

Certains aspects théoriques de l'influence qu'exerce un champ électrique interne E sur la diffusion des impuretés dans le Ge ont été développés dans [877-879]. Dans [880] on a présenté une méthode permettant d'étendre la deuxième équation de diffusion de Fick au cas où $\nabla T \neq 0$ dans le cristal.

L'influence que peut exercer un champ magnétique appliqué sur la diffusion des électrons et des ions (dans des alliages métalliques) a été analysée d'une manière détaillée dans [881, 882].

La présence dans les cristaux de Ge d'impuretés les plus diverses peut exercer une influence notable sur les

processus de diffusion et d'autodiffusion, même lorsque les impuretés initialement présentés sont réparties d'une manière homogène dans la masse du cristal. On a constaté par exemple dans une étude de la diffusion de Sn dans des cristaux de Ge de type n renfermant du Sb à des concentrations comprises entre 10^{14} et 10^{18} cm^{-3} que le coefficient de diffusion de Sn était d'autant plus grand que la concentration de Sb était grande [255]. Il est remarquable que la dépendance $D_{Sn \to Ge} = f$ (Sb) se manifeste déjà pour des teneurs faibles du Sb dans le Ge ($\approx 10^{-7}$-10^{-5} %). Un dopage préalable du Ge par les impuretés In, Ga ou Zn (dans l'étude [837], les concentrations de ces impuretés étant $N_{In} \approx 6{,}4 \cdot 10^{17}$; $N_{Ga} \approx 2{,}8 \cdot 10^{17}$; $N_{Zn} \approx 2{,}7 \times 10^{16}$ cm^{-3}) entraîne une diminution considérable du coefficient de diffusion $D_{Li \to Ge}$; ce résultat est interprété par la formation de complexes donneur-accepteur entravant la diffusion du lithium dans les cristaux dopés par des accepteurs. C'est la présence du Zn qui exerce la plus forte influence sur la diffusion du Li dans Ge, étant donné que chacun des ions Zn^{--} peut s'associer à deux atomes de Li. La détermination des paramètres de diffusion D_0 et Q de l'antimoine radioactif Sb^{124} dans des cristaux de Ge préalablement uniformément dopés par du Sb non radioactif ($1{,}2 \cdot 10^{15}$; $7{,}7 \cdot 10^{15}$; $4{,}8 \cdot 10^{17}$ et $1{,}5 \cdot 10^{18}$ atomes/cm^3 selon les specimens) a permis de constater que ces paramètres augmentent à mesure que la concentration initiale du Sb augmente [883], (fig. I.37).



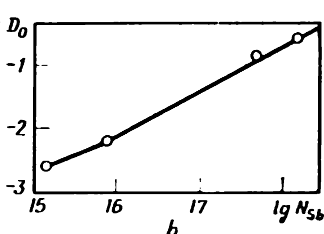


Fig. I.37

En étudiant la diffusion du Sb dans du Ge de type p, dopé par Al ($N_{Al} = 2{,}4 \cdot 10^{14}$; $2 \cdot 10^{16}$; $4 \cdot 10^{17}$ et 3×10^{18} atomes/cm^3) il a été établi qu'à partir de $N_{Al} \geqslant 5 \cdot 10^{17}$ cm^{-3}, $D_{Sb \to Ge}$ diminue à mesure que croît N_{Al}, et ceci constitue un argument qualitatif en faveur d'un mécanisme lacunaire de diffusion [871].

Une détermination du coefficient d'autodiffusion dans des cristaux de Ge intrinsèques (D_{intr}), fortement dopés par des donneurs (D_D) et des accepteurs (D_A) a montré [829] qu'à 800 °C: $D_D/D_{intr} = 1{,}4$ (lorsque $N_D = 6 \cdot 10^{18}$ cm^{-3}); $D_A/D_{intr} = 0{,}17$ (lorsque $N_A = 5 \times 10^{19}$ cm^{-3}). On trouvera dans [885] une comparaison des valeurs théoriques du rapport D_D/D_A avec les valeurs expérimentales déterminées pour différentes impuretés.

La vitesse à laquelle les impuretés diffusent dans le Ge dépend non seulement de sa teneur en impuretés, mais aussi de sa perfection cristalline. Des expériences [885] ont montré que la profondeur de pénétration du Cu dans le Ge à 710 °C représente au bout de 15 mn de traitement $\approx 0{,}004$ cm dans le cas de cristaux de haute perfection cristalline et $\approx 0{,}2$ cm dans des cristaux de Ge fortement disloqués. En modifiant le degré de perfection cristalline des échantillons de Ge on arrive à modifier la valeur de $D_{Cu \to Ge}$ de $2 \cdot 10^{-8}$ cm^2/s jusqu'à $4 \cdot 10^{-5}$ cm^2/s. Il a été établi également que les échantillons de Ge qui ont subi une déformation plastique par flexion se saturent en Cu plus rapidement que les échantillons non déformés, ce qui signifie que $D_{Cu \to Ge}$ des premiers est plus grand que des seconds [886]. Cette augmentation de $D_{Cu \to Ge}$ résulte de ce que dans les cristaux déformés le Cu passe plus facilement à l'état accepteur que dans les cristaux non déformés. En effet, lors de leur déplacement par les sites interstitiels, les atomes de Cu rencontrent dans les cristaux déformés plus de sites vacants que dans les cristaux non déformés, et passent donc plus souvent à l'état accepteur en occupant ces lacunes. Dans les échantillons non déformés ou non disloqués, les lacunes se forment principale-

ment à leur surface et de là diffusent à l'intérieur des cristaux. La vitesse à laquelle les atomes interstitiels de Cu viennent occuper les lacunes dépend dans ce cas de la vitesse de diffusion des lacunes de la surface dans le volume des cristaux. On a spécialement étudié la diffusion accélérée du Sb le long des joints entre blocs faiblement désorientés et la dépendance de cet effet de l'orientation des dislocations constituant ces frontières entre les blocs [887].

La variation thermique de $D^{(dis)}_{In \to Ge}$ le long des dislocations s'exprime selon [888] par l'équation:

$$D^{(dis)}_{In \to Ge} = 6{,}8 \cdot 10^6 \exp\left(-\frac{64\,300}{RT}\right) \text{ cm}^2/\text{s},$$

tandis que le coefficient de diffusion usuel $D_{In \to Ge}$ est défini par les paramètres $D_0 = 10$ cm²/s et $Q = 64\,000$ cal.

On a montré [889, 890] qu'une forte densité de dislocations introduites dans des échantillons de Ge par torsion à 740 °C contribue à accroître la valeur du coefficient d'autodiffusion (Ge^{71} dans Ge) de 38 % environ par rapport à sa valeur initiale dans ces mêmes cristaux avant déformation.

Dans des échantillons de Ge irradiés par des électrons de faibles énergies ($\mathcal{E} < 30$ keV), $D_{In \to Ge}$ augmente de quatre ordres de grandeurs et $D_{Sb \to Ge}$ de deux ordres de grandeur [301]. Une si forte augmentation de la vitesse de diffusion dans les cristaux irradiés est interprétée dans [301] par la formation d'un grand nombre de dislocations ($\approx 10^6$—10^7 cm^{-2}) le long desquelles la diffusion procède beaucoup plus facilement.

Solubilité des impuretés dans les semiconducteurs. Influence réciproque des donneurs et des accepteurs sur leurs solubilités

Aussi bien la diffusion que la solubilité des impuretés dans les semiconducteurs dépendent de la concentration des sites vacants pouvant être occupés par les atomes ou

les ions d'impuretés, ainsi que de l'énergie des liaisons qu'ils établissent avec les atomes du semiconducteur. En incorporant différentes impuretés dans les cristaux semiconducteurs on peut contrôler d'une façon convenable leurs propriétés. Si l'incorporation d'une impureté provoque une distorsion importante du réseau cristallin, les considérations énergétiques permettent de prévoir que la solubilité de cette impureté ne saurait être importante. Il a été suggéré [891] que la solubilité mutuelle de deux éléments devrait être faible chaque fois que la différence des rayons atomiques est supérieure à 15 %. Les valeurs des rayons ioniques de différents éléments monovalents ont été déterminés en se basant sur leurs charges électriques [892]. En comparant les valeurs des rayons ioniques des éléments on peut juger de leur solubilité réciproque. La solubilité d'une impureté dans un cristal solvant dépend non seulement des facteurs géométriques (rayons atomiques ou ioniques), mais aussi de facteures électrochimiques. Dans le Ge ce sont les éléments des groupes III et V, qui sont électriquement actifs, qui y présentent la plus forte solubilité. L'incorporation des éléments de transition (Fe, Ni, Co) et des éléments du groupe 1B (Cu, Ag, Au) dans les réseaux du type diamant y fait apparaître des distorsions importantes et s'accompagne d'effets électriques notables. De ce fait la solubilité de ces éléments dans le Ge est relativement faible. Si par exemple on remplace un atome de Ge par un atome de Cu, qui ne possède qu'un seul électron de valence, il lui manquera trois électrons pour saturer les liaisons tétraédriques sp^3, et cette déficience devra être compensée aux dépens des liaisons des atomes avoisinants. De même, les éléments de transition ne pourront satisfaire aux conditions de saturation des liaisons covalentes tétraédriques qu'en empruntant au réseau de Ge deux électrons par atome incorporé.

Les estimations des solubilités mutuelles des éléments doivent également tenir compte des valeurs de leurs électronégativités.

La grande complexité des problèmes concernant la solubilité mutuelle des corps solides n'a pas permis jusqu'à présent de préciser sous une forme générale les conditions nécessaires et suffisantes qui doivent être remplies pour prédéterminer la solubilité des éléments d'alliage dans les solides, notamment dans le Ge.

La majorité des problèmes d'importance pratique que l'on est amené à traiter en physique et en électronique des semiconducteurs concernent l'influence qu'exercent de petites concentrations d'impuretés sur les propriétés physiques de ces corps solides. Lorsque la concentration d'impuretés est faible on est en droit de négliger totalement les interactions entre atomes de l'impureté et on ne tient alors compte que de leurs interactions avec les atomes ou les ions du réseau hôte. Il existe une étroite analogie entre le processus d'ionisation des atomes d'impureté dans les semiconducteurs et les processus de dissociation ionique dans les solutions aqueuses. Cette analogie permet de faire appel à certaines lois de chimie physique, notamment à la loi d'action de masse, pour traiter les questions relatives à la solubilité et à l'ionisation des impuretés dissoutes dans un cristal semiconducteur.

Rappelons que pour une réaction homogène telle que

$$aA + Bb + \ldots \rightleftarrows mM + nN + \ldots, \qquad (I.106)$$

la loi d'action de masse s'écrit

$$\frac{C_M^m C_N^n \ldots}{C_A^a C_B^b \ldots} = K_C(T), \qquad (I.107)$$

$C_A, C_B \ldots, C_M, C_N \ldots$ représentant les concentrations de tous les constituants participant à la réaction considérée; $K_C(T)$ est la constante d'équilibre de la réaction, dont la valeur ne dépend que de la température à laquelle se produit cette réaction.

Si on désigne par K_1 la vitesse de la réaction directe et par K_2 celle de la réaction inverse, la constante d'équi-

libre peut s'exprimer par

$$K_C(T) = \frac{K_1}{K_2}. \qquad \text{(I.108)}$$

Conformément à la loi d'action de masse, lorsque le système se trouve dans un état d'équilibre, les concentrations de tous les corps participant à la réaction sont interconnectées de telle sorte qu'on ne peut modifier l'une d'elles sans que les concentrations de tous les autres corps participant à cette réaction ne commencent aussitôt à varier de manière à ce que la constante d'équilibre reprenne sa valeur initiale.

Pour décrire commodément la solubilité et l'ionisation des impuretés dans les semiconducteurs on utilise également différentes autres lois de chimie physique, par exemple la loi de Raoult et la loi de Henry. Un exemple

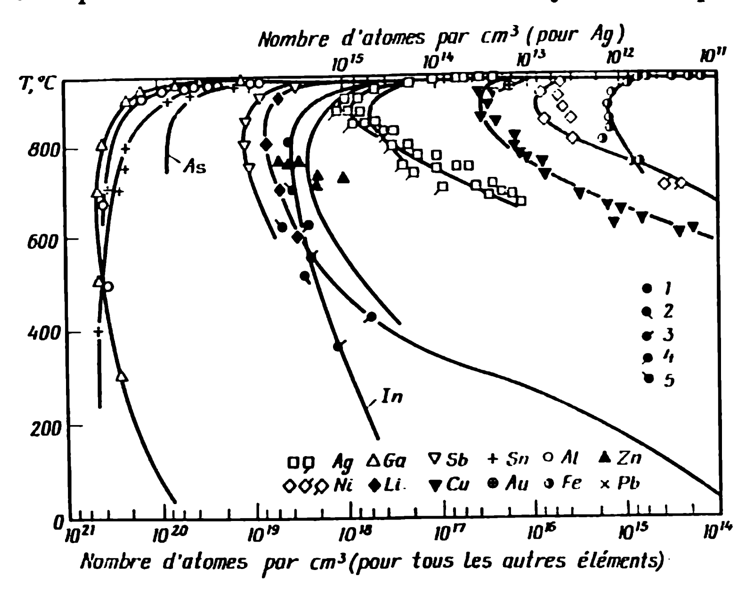


Fig. I.38

caractéristique de l'application des lois de chimie physique à la théorie des semiconducteurs est le modèle théorique du processus de dissolution des impuretés dans les semiconducteurs qui a été élaboré dans [603, 893, 894] et dont on trouvera un exposé succinct dans [113].

On trouvera dans [72, 256, 841, 851, 854, 895] des données factuelles sur les limites de solubilité de différentes impuretés dans le Ge et le Si cristallins, assorties d'une comparaison et d'une interprétation de ces données; les données les plus importantes sont rassemblées dans le tableau 7 de [896]; la fig. I.38 représente les limites de solubilité de certaines impuretés dans le Ge en fonction de la température; les valeurs des solubilités indexées par *1*, *3* et *4* ont été déterminées par mesure de la résistivité des échantillons correspondants; celles indexées par *2* ont été obtenues dans des études radiocristallographiques et celles indexées par *5*, par mesure de l'effet Hall.

Le cas plus général de la dissolution simultanée d'un donneur et d'un accepteur dans des cristaux de Ge et analogues, a été traité dans [893, 894] et [113] et s'exprime par la relation:

$$N_D = \frac{(N_D^0)^2 N_A}{2K_D} + \frac{N_D^0}{2K_D} \sqrt{(N_D^0)^2 N_A^2 + 4K_D^2}, \qquad \text{(I.109)}$$

N_D et N_A représentant respectivement la concentration du donneur et de l'accepteur; N_D^0 est la valeur de N_D lorsque $N_A = 0$; $K_D = K_+ n_D$, où n_D est la concentration de donneurs non ionisés;

$$K_+ = \frac{(N_D - n_D)\, n_e}{n_D},$$

n_e représente la concentration d'électrons dans la bande de conduction.

L'équation (I.109) montre que lorsque la valeur de K_D est fixée, i.e. $T =$ const, la solubilité des donneurs augmente à mesure qu'augmente la teneur en accepteurs dans le cristal considéré. De même la solubilité des accep-

teurs se trouve accrue si le cristal renferme déjà des donneurs. Cependant la présence de donneurs dans un cristal doit réduire la solubilité d'autres donneurs dans ce même échantillon. Les conclusions que l'on peut tirer de l'équation (I.109) ne sont valables que tant qu'on peut considérer que les accepteurs incorporés dans le réseau y sont pratiquement immobiles, autrement dit que leur vitesse de diffusion est petite devant celle des donneurs que l'on est en train d'introduire dans ce même cristal. Une augmentation marquée de la solubilité de donneurs en présence d'accepteurs dans le cristal ne se manifeste que si la concentration intrinsèque des porteurs de charge est petite. Cette remarque concerne tout aussi bien la dissolution d'accepteurs dans des cristaux préalablement dopés par un donneur.

Relation entre la limite de solubilité et la formation de complexes dans les semiconducteurs

Il est bien établi que les associations qui se forment grâce aux interactions coulombiennes entre les donneurs et les accepteurs ionisés, ou entre les défauts de la structure cristalline exercent une influence notable sur la vitesse de diffusion de l'espèce qui diffuse. La formation de tels complexes influe également sur la solubilité des impuretés dans les semiconducteurs [603].

En appliquant la loi d'action de masse aux réactions décrivant les processus de formation des complexes, on arrive à l'équation suivante, valable aux températures élevées :

$$N_D = N_D^0 + \left\{ \frac{\pi (N_D^0)^2 \left[1 + \sqrt{1 + \left(\frac{2n_i}{N_D^0} \right)^2} \right]}{2 + \pi (N_D^0)^2 \left[1 + \sqrt{1 + \left(\frac{2n_i}{N_D^0} \right)^2} \right]} \right\} \cdot N_A, \quad \text{(I.110)}$$

où n_i est la concentration des porteurs en régime intrinsèque; π la constante de la réaction de formation du complexe; la valeur de cette constante dépend de la température à laquelle se forme le complexe et à laquelle on introduit le donneur dans le cristal:

$$\pi = \gamma \exp\left(-\frac{\beta}{T}\right),$$

γ et β étant des constantes.

A des températures suffisamment hautes la concentration N_D des donneurs que l'on incorpore au cristal est proportionnelle à la concentration N_A des accepteurs déjà présents dans le réseau cristallin.

Dans [897] on décrit les résultats d'une étude expérimentale des interactions d'un accepteur (Cu) avec les donneurs (Sb) préexistants dans le Ge, et dans [895], la variation de solubilité de Ag et de Fe dans des cristaux de Ge dopés au Sb et au P. On trouvera dans [607] des informations plus exhaustives sur les problèmes de formation de complexes dans les semiconducteurs.

Le coefficient de ségrégation et sa variation en fonction de la température et d'autres facteurs

On appelle coefficient de ségrégation le rapport des concentrations d'impureté dans la phase solide (N_{sol}) et dans la phase liquide (N_{liq}), lorsque ces deux phases sont en équilibre:

$$k_0 = \frac{N_{sol}}{N_{liq}}. \qquad (I.111)$$

La valeur du coefficient de ségrégation à l'équilibre k_0 dépend de l'espèce des atomes d'impureté et de leur limite de solubilité principalement dans la phase solide. En utilisant les relations thermodynamiques exprimant les différences d'enthalpie et d'entropie du système solvant + + impureté pris à l'état solide et à l'état liquide, on

a montré que [138]

$$\lg k_0 = \frac{\Delta H^{\text{fus}} - \Delta H^{\text{sol}}}{RT} + \frac{\sigma - \Delta S^{\text{fus}}}{R} + \lg \gamma, \qquad (I.112)$$

où ΔH^{fus} est la chaleur latente de fusion de l'élément d'alliage (impureté) que l'on admet être constante entre la température de fusion de l'impureté considérée et la température de fusion du semiconducteur; ΔS^{fus} l'entropie de fusion de l'impureté au point de fusion; ΔH^{sol} l'énergie requise pour transférer des atomes d'impureté d'un cristal dopé dans le cristal solvant pur; σ est la variation d'entropie correspondante; γ un coefficient caractérisant l'écart de la solution réelle par rapport à une solution ïdéale.

Le coefficient de ségrégation à l'équilibre peut être représenté par

$$k_0 = C \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right), \qquad (I.113)$$

où ΔH est l'énergie requise pour transférer un atome-gramme de l'élément d'impureté de la solution (phase) liquide dans la solution (phase) solide; C un facteur statistique déterminant le rapport des densités d'état disponibles pour les atomes dissous dans les deux phases en équilibre, dont la valeur peut être calculée connaissant l'entropie de dissolution $\Delta S'$, à l'aide de la relation

$$C = \exp\left(-\frac{\Delta S'}{R}\right);$$

l'énergie d'activation ΔH peut être représentée par

$$\Delta H = \Delta H_0 - \alpha T. \qquad (I.114)$$

Portant (I.114) dans (I.113) on trouve

$$k_0 = C \exp\left[\left(-\frac{\Delta H_0}{RT}\right) + \frac{\alpha}{R}\right]. \qquad (I.115)$$

Connaissant la valeur du coefficient de ségrégation à la température de fusion du solvant pur ($k = k_{\text{fus}}$), on

Tableau I.12

Valeurs des coefficients de ségrégation des impuretés dans le Ge et le Si (au point de fusion du solvant)

Elément	Poids atomique, g/mole	Rayon tétraédrique (covalent), Å	k_0	
			Si	Ge
Li	6,94	0,68	$1\cdot10^{-2}$	$1,6\text{-}2\cdot10^{-3}$
Cu	63,54	1,35	$4\cdot10^{-4}$	$1,5\cdot10^{-5}$
Ag	107,88	1,53		$10^{-4}\text{-}4\cdot10^{-7}$
Au	197,2	1,50	$2,5\text{-}3\cdot10^{-5}$	$1,3\text{-}3\cdot10^{-5}$
Zn	65,38	1,31	$1\cdot10^{-5}$	$4\text{-}4,5\cdot10^{-4}$
Cd	112,41	1,48		$>1\cdot10^{-5}$
B	10,82	0,88	0,68-0,8	≈ 10
Al	26,98	1,26	0,002-0,004	0,073
Ga	69,72	1,26	$4\text{-}8\cdot10^{-3}$	0,087
Ln	114,76	1,44	$3\text{-}4\cdot10^{-4}$	$1,1\text{-}1,3\cdot10^{-3}$
Tl	204,37	1,47		$4\cdot10^{-5}$
Sn	118,69	1,40	0,015	0,019
Pb	207,19	1,46		$1,7\cdot10^{-4}$
N	14,01		10^{-7}	
Te	204,39	1,47		$4\cdot10^{-5}$
P	30,98	1,10	0,35	0,12
As	74,91	1,18	0,07-0,3	$2\text{-}4\cdot10^{-2}$
Sb	121,76	1,36	$1,8\text{-}2,3\cdot10^{-2}$	0,003
Bi	208,98	1,46	$7\cdot10^{-4}$	$4,5\cdot10^{-5}$
O	16,00		0,5	
S	32,06		10^{-5}	
Mn	54,94	1,27	10^{-5}	10^{-6}
Fe	55,85	1,26	$6\cdot10^{-5}$	$0,2\text{-}3\cdot10^{-5}$
Co	58,94	1,25	$8\cdot10^{-6}$	$1\text{-}2\cdot10^{-6}$
Ni	58,69	1,25		$2,3\text{-}5\cdot10^{-6}$
Pt	195,23	1,39	10^{-5}	$2\cdot10^{-6}$
Ge	72,59	1,22		1,0
Si	28,09	1,17	1,0	

peut exclure ΔH_0 de (I.115) et obtenir une expression de la variation thermique de k_0 [113] :

$$\ln k_0 = \frac{T_{fus}}{T} \ln k_{fus} + \left(\frac{T_{fus}}{T} - 1\right)\left(\ln \frac{1}{C} - \frac{\alpha}{R}\right). \quad (I.116)$$

Dans le cas particulier où $\alpha = 0$ et $C = 1$, on trouve

$$k_0 = (k_{fus})^{\frac{T_{fus}}{T}}$$

ou bien

$$\ln k_0 = \frac{1}{T} T_{fus} \cdot \ln k_{fus}. \quad (I.117)$$

Connaissant la valeur de k_0 à une température donnée T, l'équation (I.117) permet de calculer la valeur de k_0 à toute autre température. On trouvera dans [61, 72] les valeurs de k_0 pour nombre d'impuretés dans le Ge et le Si ; dans le tableau (I.12) on présente les valeurs de k_0, tirées de ces études ainsi que des publications [76, 138, 141, 156, 200, 243, 253, 256, 263, 851, 898-906].

Les systèmes de semiconducteurs à miscibilité totale

La solubilité mutuelle illimitée, donnant lieu à l'existence d'une suite continue de solutions solides, existe pour les systèmes dont les constituants ont une structure cristalline de même type, et leurs atomes présentent une structure identique des couches électroniques et des rayons atomiques peu différents. A l'heure actuelle les solutions solides les mieux étudiées sont Ge-Si, Se-Te, ainsi que quelques solutions solides de composés semiconducteurs binaires et ternaires. La variation de la largeur de bande interdite des solutions solides Ge-Si se laisse décrire par la formule [907] : $\Delta\mathscr{E} = 0{,}72 + 1{,}5x$ eV, pour $0 \leqslant x \leqslant 14$ % Si, tandis que pour $14 < x < 100$ % Si on utilisera la formule $\Delta\mathscr{E} = 0{,}89 + 0{,}31\, x$ eV.

Parallèlement aux études de la diffusion et de la solubilité des impuretés dans la masse du Ge, de nombreuses études ont été consacrées aux processus de diffusion sur les surfaces externes et internes des cristaux de Ge : sur les surfaces extérieures, sur les interfaces entre phases, le long des frontières entre les blocs d'une structure mosaïque, etc. [908-920].

I.7. Les propriétés élastiques des corps cristallins

Notions de la théorie d'élasticité

On désigne par vecteur déformation ou vecteur déplacement le vecteur

$$\vec{u} = \vec{r}' - \vec{r} \qquad (I.118)$$

représentant la différence des rayons vecteurs $\vec{r}'$ et $\vec{r}$ définissant respectivement les coordonnées de points correspondants dans un cristal déformé et non déformé [921-923].

En fixant le vecteur $\vec{u} = \vec{r}' - \vec{r}$ on caractérise complètement la déformation d'un cristal, qui est donnée par le tenseur symétrique de déformation :

$$u_{ik} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i}\right) = u_{ki}. \qquad (I.119)$$

Le tenseur de déformation u_{ik} rapporté aux axes principaux est de forme diagonale

$$u_{ik} = u^{(i)}\delta_{ik} \qquad (I.120)$$

et détermine la variation de la distance de séparation entre différents points d'un corps subissant une déformation. En utilisant le tenseur de déformation, on peut établir une corrélation entre les distances de séparation de deux points dans un cristal non déformé (dl) et dans un

cristal déformé (dl'):

$$dl'^2 = dl^2 + 2 \sum_{i,k} u_{ik}\, dx_i\, dx_k. \qquad \text{(I.121)}$$

Si le tenseur de déformation est diagonal (I.120), l'équation (I.121) peut s'écrire:

$$dl'^2 - dl^2 = 2 \sum_{i,k} u^{(i)} \delta_{ik}\, dx_i\, dx_k = 2 \sum_i u^{(i)}\, dx_i^2. \qquad \text{(I.122)}$$

Puisque selon l'équation (I.121) on doit avoir

$$dl' = \sqrt{dl^2 + 2 \sum_{i,k} u_{ik}\, dx_i\, dx_k} = dl \sqrt{1 + 2 \sum_{i,k} u_{ik} n_i n_k}, \qquad \text{(I.123)}$$

où $\vec{n} = (n_1, n_2, n_3)$ détermine la direction de la déformation, la variation relative de la longueur du corps le long de cette direction $\vec{n}$ (n_1, n_2, n_3) peut être exprimée à l'aide du tenseur de déformation:

$$u = \frac{dl' - dl}{dl} = \sqrt{1 + 2 \sum_{i,k} u_{ik} n_i n_k} - 1 \approx \sum_{i,k} u_{ik} n_i n_k. \qquad \text{(I.124)}$$

Cette dernière équation permet d'affirmer que la variation de volume accompagnant la déformation du cristal est

$$d\tau' \cong d\tau\,(1 + u^{(1)} + u^{(2)} + u^{(3)}), \qquad \text{(I.125)}$$

et

$$\frac{d\tau' - d\tau}{d\tau} = \Delta = \sum_i u^{(i)} = \sum_i \frac{\partial u_i}{\partial x_i} = \operatorname{div} u. \qquad \text{(I.126)}$$

Nous voyons ainsi que les valeurs majeures du tenseur de déformation déterminent l'allongement relatif du cristal le long des axes principaux de ce tenseur, et la somme de ses valeurs majeures détermine la variation relative du volume du cristal.

On peut représenter le tenseur de déformation $\{u_{ik}\}$ sous une autre forme encore. Pour cela nous partons de l'identité :

$$u_{ik} = \left[u_{ik} - \left(\frac{1}{3}\sum_{l=1}^{3} u_{ll}\right)\delta_{ik}\right] + \left(\frac{1}{3}\sum_{l=1}^{3} u_{ll}\right)\delta_{ik}. \quad \text{(I.127)}$$

Le second tenseur de (I.127) est de forme diagonale à éléments diagonaux identiques, dont la valeur est égale au tiers de la variation relative de volume Δ : on désigne ce tenseur sous le nom de tenseur de pression hydrostatique, tandis que le tenseur entre crochets [I.127] est le tenseur de cisaillement. Or comme pour un vecteur de cisaillement la somme des éléments diagonaux est identiquement nulle, un cisaillement pur ne donne lieu à aucune variation de volume.

La force $\vec{F}$ qui agit sur l'unité de volume du corps peut s'exprimer en termes du tenseur de contrainte X

$$\vec{F} = \operatorname{div} X\,; \quad \text{(I.128)}$$

$$F_i = \sum_k \frac{\partial X_{ik}}{\partial x_k}. \quad \text{(I.129)}$$

Tant que les déformations restent élastiques, il existe une relation linéaire entre la contrainte et la déformation, connue sous le nom de loi de Hooke. La grandeur qui relie la contrainte à la déformation est désignée sous le nom de module d'élasticité. Or comme dans le cas général les déformations et les contraintes sont des tenseurs du deuxième ordre, le module d'élasticité qui les relie les uns aux autres doit être un tenseur du quatrième ordre, et on écrira donc conformément à la loi de Hooke :

$$X_{ik} = \sum_{lm} \lambda_{iklm} u_{lm}. \quad \text{(I.130)}$$

On remarquera que le tenseur d'élasticité λ doit être symétrique par paires d'indices ($\lambda_{iklm} = \lambda_{kilm} = \lambda_{ikml} = = \lambda_{lmik}$), puisqu'il relie entre eux deux tenseurs symétri-

ques. Du fait de la symétrie du tenseur λ par rapport à des paires d'indices, parmi les 81 éléments de symétrie qui déterminent ce tenseur, 21 seulement sont indépendants; en tenant compte de la symétrie du réseau cristallin le nombre d'éléments indépendants est encore plus petit; dans les cristaux appartenant au système triclinique le nombre de composantes indépendantes est égal à 18, dans le système orthorhombique à 12, dans le système hexagonal à 5 et dans les cristaux du système cubique à 3 seulement; on désigne ces derniers par l'une des notations suivantes:

$$\lambda_{1111} \equiv \lambda_{xxxx} \equiv c_{11};$$
$$\lambda_{1122} \equiv \lambda_{xxyy} \equiv c_{12};$$
$$\lambda_{1212} \equiv \lambda_{xyxy} \equiv c_{44}.$$

Les corps isotropes sont caractérisés par deux modules d'élasticité: le module de cisaillement et le module de compression hydrostatique (compressibilité).

I.8. L'effet d'élasticité ou de piézorésistance

On désigne sous les termes effet d'élastorésistance ou effet de piézorésistance les variations de résistance électrique par application de contraintes qui provoquent la déformation d'un cristal semiconducteur. L'effet de piézorésistance est décrit dans [924-929].

Quelle que soit la symétrie d'un cristal, la loi d'Ohm peut s'exprimer par le tenseur de résistance électrique ρ_{ik} sous la forme suivante:

$$E_i = \sum_k \rho_{ik} j_k. \qquad \text{(I.131)}$$

Les variations relatives de la résistance électrique dans les cristaux déformés peuvent être représentées par

$$\left(\frac{\Delta\rho}{\rho}\right)_{ik} = \sum_{lm} \Pi_{iklm} X_{lm}, \qquad \text{(I.132)}$$

où Π_{iklm} est le tenseur de piézorésistance de quatrième ordre, X_{lm} le tenseur de contrainte qui est de deuxième ordre.

Le tenseur de résistance ρ_{ik} est un tenseur symétrique qui, en tenant compte des relations d'Onsager, comporte au plus six composantes distinctes (ρ_{11}, ρ_{22}, ρ_{33}, ρ_{23}, ρ_{13}, ρ_{12}) que l'on peut considérer comme les composantes d'un vecteur à six dimensions ρ_i ($i = 1, 2, \ldots, 6$). Ce même raisonnement s'applique au tenseur de contrainte X_{lm}. En utilisant les notations $\Pi_{1111} \equiv \Pi_{11}$; $\Pi_{1122} \equiv \Pi_{12}$; $\Pi_{1212} \equiv \Pi_{44}$, la relation (I.132) s'écrit :

$$\left(\frac{\Delta\rho}{\rho}\right)_i = \sum_{k=1}^{6} \Pi_{ik} X_k. \qquad \text{(I.133)}$$

En remarquant que le tenseur de contrainte $X_{lm} \equiv X_l$ est relié au tenseur de déformation par l'intermédiaire des constantes élastiques c_{ik} ($X_i = \sum_k c_{ik} u_k$), on introduira dans (I.133) le tenseur de déformation :

$$\left(\frac{\Delta\rho}{\rho}\right)_i = \sum_{k=1}^{6} \Pi_{lk} X_k = \sum_{k=1}^{6} m_{ik} u_k, \qquad \text{(I.134)}$$

où

$$m_{ik} = \sum_l \Pi_{il} c_{lk} ; \qquad \text{(I.135)}$$

Π_{ik} et m_{ik} sont respectivement les coefficients de piézorésistance et les coefficients d'élastorésistance. Chacun de ces coefficients forme des matrices à six dimensions et le tenseur $\hat{\Pi}$ est représenté dans le cas général par

$$\Pi = \begin{bmatrix} \Pi_{11} & \Pi_{12} & \ldots & \Pi_{16} \\ \Pi_{21} & \Pi_{22} & \ldots & \Pi_{26} \\ \Pi_{31} & \Pi_{32} & \ldots & \Pi_{36} \\ \Pi_{41} & \Pi_{42} & \ldots & \Pi_{46} \\ \Pi_{51} & \Pi_{52} & \ldots & \Pi_{56} \\ \Pi_{61} & \Pi_{62} & \ldots & \Pi_{66} \end{bmatrix}. \qquad \text{(I.136)}$$

Lors d'une rotation des axes de coordonnées, les vecteurs ρ_i, X_i et u_i, comportant chacun six composantes, sont transformés à l'aide de la relation

$$\rho_i' = \sum_{k=1}^{6} \alpha_{ik}\rho_k, \qquad (I.137)$$

où α_{ik} est une matrice dont les éléments sont égaux aux produits des cosinus directeurs des systèmes d'axes des coordonnées initial et final.

Les tenseurs Π_{ik} et m_{ik} sont transformables selon la loi

$$\Pi_{ik}' = \sum_{lm} \alpha_{il}\Pi_{lm}\alpha_{mk}^{-1}, \qquad (I.138)$$

Ceci permet, notamment dans le cas de cristaux à structure diamant, de réduire le tenseur (I.136) à un système de coordonnées rectangulaires d'axes [100], [010] et [001], ce qui donne:

$$\Pi_{ik} = \begin{bmatrix} \Pi_{11} & \Pi_{12} & \Pi_{12} & 0 & 0 & 0 \\ \Pi_{12} & \Pi_{11} & \Pi_{12} & 0 & 0 & 0 \\ \Pi_{12} & \Pi_{12} & \Pi_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \Pi_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \Pi_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \Pi_{44} \end{bmatrix}. \qquad (I.139)$$

On voit donc que dans le cas de cristaux à structure diamant, le tenseur Π_{ik} ne comporte que trois composantes indépendantes: Π_{11}, Π_{12} et Π_{44}.

On remarquera ainsi que la transformation (I.137) réduit le tenseur de résistance ρ_{ik} à un scalaire, puisque dans ce cas $\rho_{11} = \rho_{22} = \rho_{33} = \rho_0$ et $\rho_{12} = \rho_{23} = \rho_{31} = 0$.

Piézorésistance d'un semiconducteur soumis à une compression hydrostatique

Dans les études de l'effet de piézorésistance il est commode de ranger les divers types de déformation élastique des corps solides en deux grandes classes, celle des déformations n'altérant pas la symétrie du réseau cristallin et celle des déformations qui la modifient.

Une compression hydrostatique ou une extension multilatérale ne peuvent altérer la symétrie du réseau cristallin, et donc toute composante de résistance devant être nulle du fait de la symétrie d'un cristal non déformé restera nulle après application de ces contraintes. La plus simple des déformations de ce type est la compression hydrostatique. Le tenseur de déformation u_{ii} se réduit alors à un scalaire, tandis que le paramètre de réseau diminue comme $a' = a\,(1 - u)$. La diminution de la distance interatomique conduit à un renforcement du degré de recouvrement des fonctions d'onde, et ceci modifie l'énergie potentielle $W\,(a)$ des interactions entre les atomes. Si l'on pose $W_{\min}\,(a) = W\,(a_0)$, W doit augmenter non seulement par suite d'une compression $(a < a_0)$, mais aussi d'une extension $(a > a_0)$, et dans les deux cas les largeurs de bandes interdite et permise varient. Si on désigne par α le coefficient de variation relative de la largeur de bande interdite $\Delta\mathscr{E}_0$

$$\alpha = -\frac{1}{\Delta\mathscr{E}_0}\frac{\partial\Delta\mathscr{E}_0}{\partial P}, \qquad \text{(I.140)}$$

on peut écrire

$$\Delta\mathscr{E}\,(P) = \Delta\mathscr{E}_0\,(1 - \alpha P). \qquad \text{(I.141)}$$

La variation de largeur de bande interdite sous pression hydrostatique P est déterminée par ce que les déplacements en énergie des bords de la bande de conduction $\mathscr{E}_c$ et de la bande de valence $\mathscr{E}_v$ sont en général différents.

Si les déformations sont petites, on peut poser

$$\mathscr{E}_c(u) = \mathscr{E}_c(0) + \Delta_c u;$$

$$\mathscr{E}_v(u) = \mathscr{E}_v(0) + \Delta_v u.$$

$$\Delta\mathscr{E}(u) = \mathscr{E}_c(u) - \mathscr{E}_v(u) = \Delta\mathscr{E}(0) + (\Delta_c - \Delta_v)\, u, \quad \text{(I.142)}$$

où Δ_c et Δ_v sont les potentiels de déformation des bandes correspondantes du cristal. Dans le cas du régime intrinsèque on peut alors écrire :

$$n \cdot p = n_i^2 = N_v N_c \cdot \exp\left(-\frac{\Delta\mathscr{E}(u)}{kT}\right) =$$

$$= n_i^2(0) \cdot \exp\left[-\frac{(\Delta_c - \Delta_v)\, u}{kT}\right] \approx$$

$$\approx n_i^2(0)\left(1 - \frac{\Delta_c - \Delta_v}{kT}\, u + \ldots\right).$$

Lorsque $n = p$

$$\frac{\delta n_i}{n_i(0)} = \frac{\Delta_v - \Delta_c}{2kT}\, u = \frac{\delta n}{n(0)} = \frac{\delta p}{p(0)}. \quad \text{(I.143)}$$

Comme toute déformation comporte en qualité de composante une compression triaxiale, à l'exception toutefois d'un cisaillement pur, on doit observer dans tous les cas une variation de concentration de porteurs de charge provoquée par une compression triaxiale. Dans le régime extrinsèque, dû à des impuretés, une compression triaxiale ne peut cependant modifier la concentration totale que d'une quantité égale à $2\delta n$, ce qui n'exercera pratiquement aucune influence sur la valeur de la conductivité électrique.

Une compression triaxiale (déterminée par une pression hydrostatique) donne généralement lieu à une augmentation de résistance électrique; en première approximation cette augmentation de résistance est déterminée par deux causes : une augmentation de la largeur de bande interdite et une augmentation de la masse effective m^* avec la pression appliquée. Dans ce cas concret le tenseur de con-

trainte $X_{ik} = P \cdot I$, P étant la pression en kg/cm² et I un tenseur unitaire.

La variation de conductivité d'un semiconducteur sous pression hydrostatique en régime extrinsèque peut s'exprimer par

$$\frac{d\sigma}{dP} = eu_n \frac{dn}{dP} + en \frac{du_n}{dP} =$$
$$= eu_n \frac{dn}{dP} + e^2 n \left(\frac{d\tau}{dP} \frac{1}{m^*} - \tau \frac{1}{m^{*2}} \frac{dm^*}{dP} \right).$$

Cette relation montre qu'en régime extrinsèque la variation de conductivité σ avec la pression appliquée P est déterminée par :

1) une variation de la concentration d'électrons, ce qui peut être la conséquence soit d'une variation de la position des niveaux énergétiques de l'impureté, soit d'une variation de largeur de bande interdite sous l'effet de la pression ;

2) une variation du temps de relaxation avec la pression pouvant résulter par exemple d'une modification du spectre de phonons ;

3) une variation de la masse effective des porteurs de charge.

Propriétés physiques de Ge de type *n* sous pression hydrostatique

La variation des distances interatomiques dans le réseau cristallin doit exercer une influence notable sur la largeur de bande interdite. Les données expérimentales sur la variation de la largeur de bande interdite $\Delta\mathscr{E}$ en fonction de la pression et de la température obtenues dans les études [930-941] sont présentées dans le tableau I.13. En considérant la structure des bandes réelles du Ge (fig. I.39) le déplacement des minimums (111), (110) et (000) de la bande de conduction par rapport au maximum de la bande de valence (que l'on admet être immobile)

Variation de largeur de bande interdite $\Delta\mathscr{E}$ du Ge en fonction de la pression et de la température

$\frac{d\Delta\mathscr{E}}{dP}$, eV·kg⁻¹ cm²	$\frac{d\Delta\mathscr{E}}{dT}$, eV·degré⁻¹	Température	Pression appliquée, atm	Méthode de mesure	Références
	$-0,87 \times 10^{-4}$	300 °C	1	variation de ρ	[930]
	$-0,9 \times 10^{-4}$			calcul théorique	[931]
	$-1,1 \times 10^{-4}$	500-850 °C	1	variation de $R_x(T)$	[932]
	$-1,0 \times 10^{-4}$			calcul théorique	[933]
$5,5 \cdot 10^{-6}$		23,72 °C; 77 K	1-30 000	variation de ρ	[934]
$(8,9 \pm 0,5) \times 10^{-6}$			1-8 000	déplacement du seuil d'absorption optique	[935]
$5,5 \cdot 10^{-6}$		23, 42, 60, 76 °C	1-30 000	variation de ρ	[936]
$(8,2 \pm 1) \times 10^{-6}$			1-10 000	déplacement du seuil d'absorption optique	[937]
$4,9 \cdot 10^{-6}$		20 °C	1-14 000	variation de mobilité des porteurs minoritaires	[938]
$(5,0 \pm 0,1) \times 10^{-6}$		300 K	1-50 000	déplacement de la caractéristique de redressement d'une fonction *p-n*	[939]

$\frac{d\Delta\mathscr{E}}{dP}$, eV·kg⁻¹ cm²	$\frac{d\Delta\mathscr{E}}{dT}$, eV·degré⁻¹	Température	Pression appliquée, atm	Méthode de mesure	Références
$(1,3\pm0,1)\times$ $\times10^{-5}$		300 K	1-7 000	déplacement du seuil d'absorption optique	[940]
$\approx 4,0\cdot10^{-5}$		300 K	1-7 000	déplacement du seuil d'absorption optique	[941]

en fonction de la pression hydrostatique appliquée peut être représenté selon [41] par le graphique de la fig. I.40. Le minimum (000) se situe au-dessus du minimum (111)

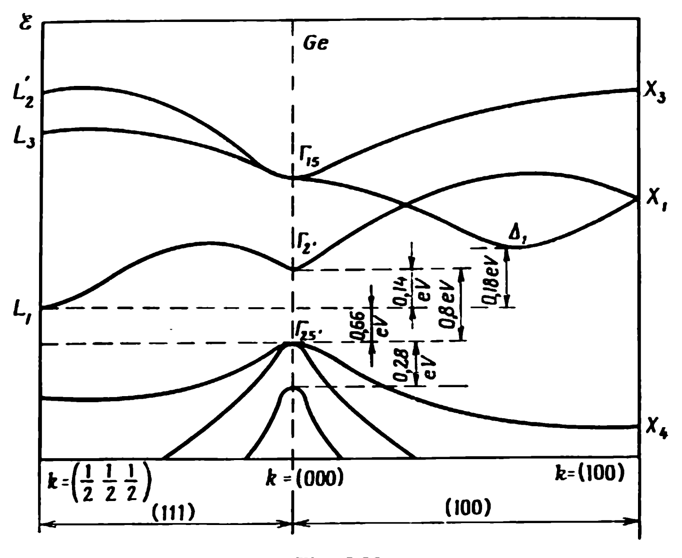


Fig. I.39

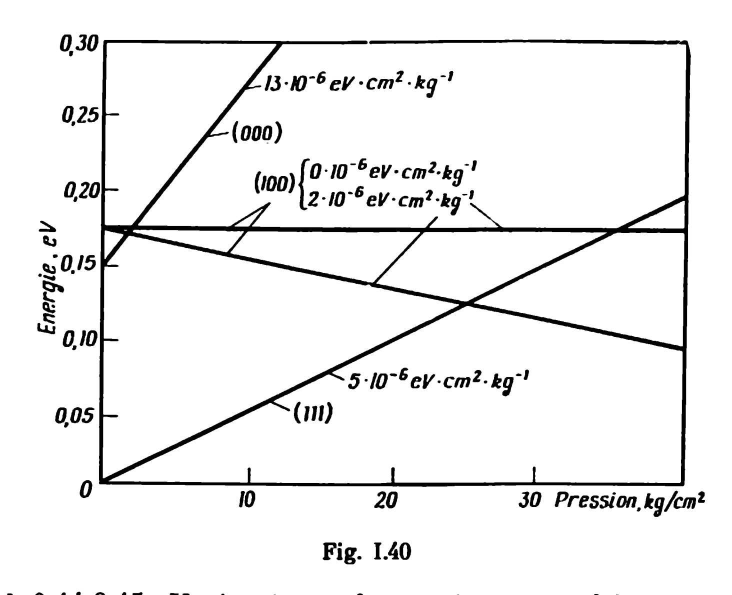


Fig. I.40

à 0,14-0,15 eV. Aussi sous la pression atmosphérique ce minimum n'est peuplé que d'un très petit nombre d'électrons, et à mesure que croît la pression, la concentration des porteurs de charge dans le minimum (000) ne peut que décroître. Quant au minimum (100), il se rapproche de plus en plus du minimum (111) à mesure que croît la pression appliquée, et lorsque celle-ci atteint $\approx$ 25 000-30 000 kg$\cdot$cm^{-2}, les positions de ces deux minimums deviennent énergétiquement équivalentes. Dans les semiconducteurs extrinsèques la variation de σ avec P ne peut provenir que d'une variation de concentration ou d'une variation de mobilité des porteurs appartenant au minimum (111). Puisqu'à des températures qui ne sont pas très basses et sous des pressions allant jusqu'à 100 000 kg$\cdot$cm^{-2}, les centres donneurs d'une énergie d'ionisation $\Delta\mathscr{E}_1 \approx$ $\approx$ 0,01 eV, sont entièrement ionisés (tabl. 1.14), une variation de σ sous des pressions $P < 10\ 000$ kg$\cdot$cm^{-2} ne

Tableau 1.14

Variation des paramètres caractéristiques de Ge soumis à une compression hydrostatique élastique

Paramètre	Taux de variation	Références
Bande interdite, bande de valence—minimum (111)	$+5\cdot10^{-6}$ eV·cm²·kg⁻¹	[934]
Bande interdite, bande de valence—minimum (100)	$-2\cdot10^{-6}$ eV·cm²·kg⁻¹	[945]
Bande interdite, bande de valence—minimum (000)	$+1,3\cdot10^{-5}$ eV·cm²·kg⁻¹	[940]
	$+0,94\cdot10^{-5}$ eV·cm²·kg⁻¹	[946]
	$+1,00\cdot10^{-5}$ eV·cm²·kg⁻¹	[947, 948]
Eclatement de la bande de valence par interaction spin-orbite	0	[41]
Energie d'ionisation des donneurs du groupe V et des accepteurs du groupe III	10^{-8} eV·cm²·kg⁻¹	[931]
Masses effectives des électrons et des trous (variations relatives)	$\approx 10^{-6}$ cm²·kg⁻¹	[949]
Constante diélectrique (variation relative)	$\approx 10^{-6}$ cm²·kg⁻¹	[950]
Coefficient d'élasticité (variation relative)	$\approx 10^{-6}$ cm²·kg⁻¹	[951]
Densité (variation relative)	$\approx 10^{-6}$ cm²·kg⁻¹	[952]

peut être due qu'à une variation de mobilité, liée à une variation de la masse effective des porteurs, ainsi que d'autres paramètres du cristal. Lorsque la contribution de la diffusion par les impuretés est importante, la valeur de

$u_{n,p}$ peut être affectée par exemple par une variation avec la pression de la constante diélectrique. Cependant comme la variation de paramètres tels la constante diélectrique est faible, les variations de $u_{n,p}$ et donc de σ seront peu importantes. La situation peut devenir tout autre sous une pression $P > 10\,000$-$20\,000$ kg·cm^{-2}, dans le cas où :

1) les minimums (111) et (100) se rapprochent en énergie à un point tel que les porteurs de charge renfermés dans le cristal se répartissent entre ces minimums, et que u_{eff} prend une nouvelle valeur moyenne ;

2) lorsque les minimums (111) et (100) sont en énergie proches l'un de l'autre, un transfert d'électrons se produit entre les minimums non équivalents et ceci fait apparaître un nouveau mécanisme de diffusion. Ce mécanisme de diffusion est désigné sous le nom de diffusion interbandes pour le distinguer de la diffusion « intervallées » due, elle, à un transfert d'électrons entre minimums équivalents. La diffusion interbandes atteint sa plus grande intensité à proximité du point d'intersection des droites correspondantes de la fig. I.40, et doit diminuer lorsqu'on s'écarte de ce point dans le sens des pressions faibles et dans celui des pressions fortes, puisque les minimums (111) et (100) y divergent en énergie. Une illustration frappante de cet effet sera fournie lorsque nous exposerons l'influence d'une pression triaxiale sur les propriétés des jonctions *p-n*.

Considérons le cas où à la différence d'un semiconducteur extrinsèque la conductivité serait entièrement ou partiellement déterminée par des transferts interbandes d'électrons. Aux pressions $P < 10\,000$ kg·cm^{-2} on devra alors tenir compte de ce que la largeur de bande interdite $\Delta\mathcal{E}$, définie par l'intervalle d'énergie séparant les minimums (111) de la bande de valence $\mathcal{E}_v$ doit s'accroître avec la pression, entraînant une diminution de concentration des porteurs intrinsèques et donc une diminution de σ. Si cependant on continue à augmenter P, le minimum (100) doit atteindre d'abord la position du minimum (111) allant à sa rencontre, et ce n'est qu'après que $\Delta\mathcal{E}$ diminuera

constamment avec l'accroissement de P. C'est pour ces diverses raisons que dans les semiconducteurs intrinsèques ou partiellement intrinsèques, la variation de σ correspondant à une large gamme de valeurs de P présente une allure complexe; un exemple en est fourni par les résultats de l'étude [953] où on a entrepris la mesure des variations de ρ du Ge de type n ($\rho_0 \approx 19\,\Omega \cdot$cm) en fonction de la pression, jusqu'à $P \approx 100\,000$ kg·cm^{-2}; on a constaté que jusqu'à $P \approx 50\,000$ kg·cm^{-2}, ρ ne faisait qu'augmenter, puis aux pressions supérieures la résistance de l'échantillon diminuait.

Variation de la vitesse de dérive et de la mobilité déterminant la conductivité électrique avec la pression appliquée

Dans les conditions où la conductivité extrinsèque est prédominante les variations de σ avec P peuvent être déterminées soit par les variations de concentration, se manifestant dans le cas où la pression appliquée est susceptible de déplacer en énergie les niveaux d'impureté à une distance suffisante du bord de la bande concernée pour « geler » les porteurs à la température considérée, soit par une variation de mobilité. Pour élucider lequel de ces facteurs joue le rôle dominant, on a entrepris [954] une étude expérimentale des variations de vitesse de dérive et de la mobilité de conductivité électrique en fonction de la pression. L'expérience montre que ces deux grandeurs diminuent lorsque P augmente et se confondent à 2% près pour P compris entre 1 et 30 000 kg·cm^{-2} [41]. Ce résultat a amené les auteurs de [954] à conclure que l'application d'une pression P n'est pas susceptible d'assurer une déionisation de niveaux hydrogénoïdes disposés à proximité des bords de bandes permises, ce qui est conforme aux résultats consignés dans le tableau I.14. Une conclusion analogue a été tirée de l'étude de l'influence d'une pres-

sion hydrostatique (atteignant 14 000 kg·cm^{-2}) sur la vitesse de dérive des porteurs minoritaires et sur σ [938]; on a constaté en effet que la variation avec P de ces deux grandeurs était la même.

On sait que la vitesse instantanée de dérive des porteurs excédentaires dans un champ électrique homogène E est donnée par $v = u^*E$, où la valeur de la mobilité de groupe u^* peut être évaluée selon [955] par la formule:

$$u^* = \frac{n-p}{\dfrac{n+\delta n}{u_p} + \dfrac{p+\delta p}{u_n}}, \qquad \text{(I.144)}$$

n et p étant les concentrations à l'équilibre des électrons et des trous; δn et δp sont les concentrations excédentaires de ces porteurs de charge; u_n et u_p les mobilités des électrons et des trous. Si les concentrations δn et δp sont petites devant n et p, la formule (I.144) se réduit à:

$$u^* = u_p \left[1 + (1+b)\frac{p}{n-p}\right]^{-1}, \qquad \text{(I.145)}$$

avec $b = u_p/u_n$.

La relation (I.145) montre que dans un semiconducteur intrinsèque u^* tend vers zéro et caractérise la mobilité des porteurs minoritaires. Dans [956] en étudiant la dépendance entre u^* et P (jusqu'à 6000 kg·cm^{-2}) dans des échantillons de Ge de type n ($\rho \approx 45\ \Omega$·cm; $u \approx 950$ cm^2/(V·s) à $T \approx 300$ K) il a été établi qu'à mesure que l'on augmente P, u^* augmente. Pour $P \approx 5\,500$ kg·cm^{-2}, la valeur de u^* est de 75 % plus grande que sa valeur pour $P = 1$ atm.

Une attention particulière doit être accordée à la variation avec P de la conductivité, déterminée par des électrons appartenant à différents minimums d'énergie. La théorie de cet effet est développée d'une manière détaillée dans [945, 949, 38]. En indexant par « g » les grandeurs relatives au minimum (111), et par « s » les grandeurs relatives au minimum (100), on montre dans

[38] qu'en l'absence d'une pression appliquée la différence d'énergie entre les minimums $\Delta\mathscr{E}_{(111)-(100)} \approx \approx 0,15$ eV; $\frac{c_s}{c_g} > 2,6$; $c_x = m_{d_x}^{3/2}/\nu_x$, m_{d_x} étant la masse effective de densité d'état dans la bande x, ν_x est le nombre de minimums de la bande x. La théorie des valeurs efficaces de la mobilité et de sa dépendance de P, élaborée dans [38] se trouve en bon accord avec les résultats expérimentaux. On peut s'en rendre compte à l'aide de la fig. I.41. représentant la variation en fonction de la pression du rapport de la mobilité efficace sous une pression donnée P à la mobilité efficace en l'absence de pression appliquée à des échantillons de Ge de type n à $T = 349$ K; la courbe en trait plein représente les résultats expérimentaux; les cercles non hachurés (○) représentent les valeurs calculées pour $S = 1$, et les cercles hachurés (●) les valeurs calculées pour $S = 5$.

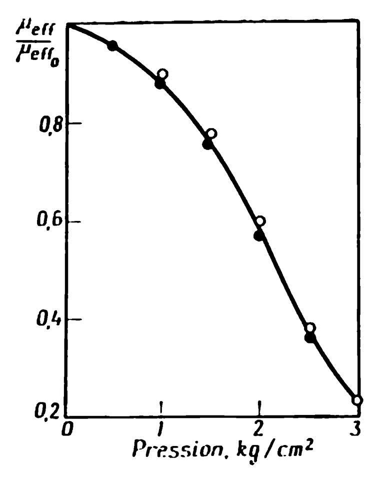


Fig. I.41

Une preuve décisive des conceptions relatives à la diffusion interbandes est fournie par l'expérience où en soumettant une fonction p-n à des pressions hydrostatiques, on observe un maximum de ρ à des pressions suffisantes pour éliminer toute différence d'énergie entre les minimums en cause [939]. La fig. I.42 donne une comparaison des valeurs expérimentales de la variation de résistivité de la région n de la jonction en fonction de la pression appliquée (points repérés par (○)) et des valeurs calculées [939]. La courbe théorique *1* a été calculée sans

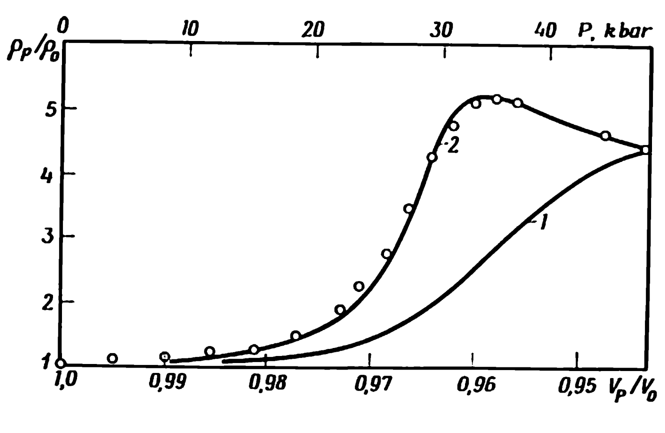


Fig. I.42

tenir compted e la diffusion interbandes, la courbe *2* en en tenant compte.

L'inversion de signe devant le coefficient caractérisant la variation de largeur de bande interdite avec la pression se produisant pour $P \approx 30\,000$ kg·cm^{-2} [957] témoigne également en faveur des considérations développées ci-dessus.

Il a été établi [41] que la différence d'énergie entre les minimums (111) et (100) dans le Ge varie en fonction d'une compression triaxiale selon la relation :

$$\Delta\mathscr{E}_{(111)-(100)}\,(P)\,(\text{eV}) = (0{,}21 \pm 0{,}03) + (6{,}5 \pm 1)\cdot 10^{-6}\,P,$$

où P est exprimé en kg·cm^{-2}.

En déterminant $\Delta\sigma_{\parallel}/\Delta\sigma_{\perp} = f(P)$ on a montré dans [958] que jusqu'à $P = 10\,000$ kg·cm^{-2} le paramètre d'anisotropie K ne varie plus que de 1 % et ceci constitue une preuve que les résultats obtenus dans [959] sont erronés, fait qui a été reconnu par les auteurs de cette étude dans une mise au point [41].

Influence d'une compression triaxiale sur l'absorption optique

Dans les semiconducteurs élémentaires comme le Ge, on distingue plusieurs mécanismes d'absorption optique. Les principaux en sont :

1. L'absorption de photons faisant passer les électrons de la bande de valence dans la bande de conduction ; dans le cas du Ge le minimum d'énergie requise pour effectuer ce transfert correspond à $k = 0$, aussi ces transitions électroniques sont dites directes.

2. L'absorption déterminée par des transitions électroniques indirectes caractérisées par ce que les électrons du maximum de la bande de valence sont transférés dans le minimum le plus bas de la bande de conduction. Les règles de sélection propres à ce type de transitions exigent qu'elles s'accompagnent de l'absorption ou de l'émission d'un phonon possédant un moment égal à la différence des moments de l'électron à l'état initial et à l'état final.

3. Les photons incidents possédant une énergie inférieure à la largeur de bande interdite peuvent provoquer des transitions entre les niveaux de la bande de conduction ou de la bande de valence, s'accompagnant aussi d'une absorption des radiations lumineuses. Le mécanisme d'absorption est semblable au mécanisme précédent, à la différence près que les états initiaux et finals des porteurs se trouvent dans une seule et même bande d'énergie (absorption par les porteurs libres). Une analyse de ce mécanisme basée sur des considérations de mécanique quantique est donnée dans [960, 961].

4. Une absorption par transitions directes, semblable au mécanisme 1, mais concernant des niveaux d'énergie appartenant à des branches différentes d'une bande de valence dégénérée. Ce mécanisme d'absorption peut être utilisé pour l'étude du dédoublement de la bande de valence en branches distinctes par l'effet d'interactions spino-orbitales. Des données expérimentales concernant ce mécanisme d'absortion sont présentées dans [962, 963].

5. Une absorption optique s'observe lors d'une ionisation de centres d'impureté hydrogénoïdes. Des résultats d'une étude de l'effet Zeeman dans les spectres d'absorption dus à l'excitation d'impuretés hydrogénoïdes sont exposés dans [964].

6. Une absorption de radiations incidentes peut être assurée par les seules vibrations du réseau cristallin, l'énergie des électrons restant alors inchangée. Jusqu'à présent aucune étude n'a été entreprise pour déterminer la dépendance de ce mécanisme d'absorption de la pression appliquée.

Plusieurs études ont été consacrées à la variation d'absorption optique selon le mécanisme 1 en fonction de P [940, 966, 40]. La variation de $\Delta\mathcal{E}$ en fonction de P, qui a été déduite des mesures d'absorption déterminée par des transitions électriques directes, est décrite dans [941]. L'absorption par le mécanisme des transitions indirectes fait l'objet d'études détaillées [957, 941]. Dans [957] il a été établi que la différence d'énergie entre les minimums (111) et (100) à $P \approx 1$ atm, était égale à $\approx$ $\approx 0{,}2$ eV, ce qui correspond à la valeur que nous avons déjà indiquée.

Tableau I.15

Variations de la constante diélectrique $\varkappa$ et de l'indice de réfraction n du Ge et du Si avec la température et la pression [41, 950, 967]

Matériau semiconducteur	$\frac{1}{\varkappa}\left(\frac{d\varkappa}{dP}\right)_T$, cm²kg⁻¹	$\frac{2}{n}\left(\frac{dn}{dP}\right)_T$, cm²kg⁻¹	Coefficient de variation thermique calculé $\frac{1}{\varkappa}\left(\frac{d\varkappa}{dT}\right)_p$, degré·K⁻¹	Coefficient de variation thermique expérimental $\frac{2}{n}\left(\frac{dn}{dT}\right)_p$, degré·K⁻¹
Ge	$(-1{,}2\pm0{,}3)\ 10^{-6}$	$(-1{,}4\pm0{,}4)\ 10^{-6}$	$1{,}7\cdot10^{-5}$	$(13{,}8\pm0{,}8)\ 10^{-5}$
Si	$(-0{,}4\pm0{,}1)\ 10^{-6}$	$(-0{,}6\pm0{,}4)\ 10^{-6}$	$0{,}6\cdot10^{-5}$	$(7{,}8\pm0{,}8)\ 10^{-5}$

Variation avec P des énergies d'ionisation de centres d'impuretés profonds dans le Ge et le Si [41]

Matériau semiconducteur	Niveau d'impureté	Energie d'ionisation, eV	Coefficient de variation avec la pression $eV \cdot cm^2 \cdot kg^{-1}$	Coefficient de variation thermique implicite, $eV \cdot degré \cdot K^{-1}$
Ge	Au (1)	0.04 par rapport à $\mathscr{E}_v$	$+1 \cdot 10^{-7}$	
	Au (2)	0.15 par rapport à $\mathscr{E}_v$	$+6 \cdot 10^{-7}$	$-0{,}09 \cdot 10^{-4}$
	Au (3)	0.19 par rapport à $\mathscr{E}_c$	$+2{,}9 \cdot 10^{-6}$	$-0{,}4 \cdot 10^{-4}$
	Au (4)	0.04 par rapport à $\mathscr{E}_c$	$+2{,}1 \cdot 10^{-6}$	
Si	Au (1)	0.35 par rapport à $\mathscr{E}_c$	$\leqslant 5 \cdot 10^{-8}$	
	Au (2)	0.54 par rapport à $\mathscr{E}_c$	$-1{,}2 \cdot 10^{-6}$ (0-4000 $kg \cdot cm^{-2}$) $-1{,}5 \cdot 10^{-6}$ (au voisinage de 20 000 $kg \cdot cm^{-2}$)	
	Au (2)	0.62 par rapport à $\mathscr{E}_v$	$-3 \cdot 10^{-7}$ (0-4000 $kg \cdot cm^{-2}$) $-9 \cdot 10^{-7}$ (au voisinage de 20 000 $kg \cdot cm^{-2}$)	

Les variations avec P de la constante diélectrique $\varkappa$, de l'indice de réfraction n et des positions en énergie de niveaux profonds localisés dans le Ge et le Si sont présentées dans les tableaux I.15 et I.16 selon les données présentées dans [41, 950, 967].

Echauffement des porteurs de charge par le champ électrique appliqué à un cristal soumis à une compression hydrostatique

Dans [968] on a étudié l'influence de P compris entre 1 et 29 300 kg·cm^{-2} sur l'échauffement du gaz électronique dans des échantillons de Ge de type n ($\rho_{300} \approx 4$ Ω·cm). A $T \approx 300$ K l'échauffement des porteurs était assuré par application d'un champ électrique $E \parallel \langle 100 \rangle$. A $T \approx$ ≈ 300 K sous $P \approx 1$ at, la loi d'Ohm reste valable jusqu'à une intensité de champ électrique de 500 V/cm. Sous grandes pressions P la conductivité des échantillons tombe brusquement et les écarts à la loi d'Ohm ne se manifestent qu'à de plus grandes intensités de E, et le courant de saturation j ne peut être atteint que pour $E \approx 5000$ V/cm. Lorsque $E \to 0$, $P \approx 1$ at et $T \approx 300$ K 0,3 % environ du nombre d'électrons de la bande de conduction se trouvent dans le minimum (100). Lorsque la température électronique T_e augmente sous l'action du champ électrique E, le nombre d'électrons appartenant au minimum (100) augmente. Lorsque P augmente, ce qui réduit la différence d'énergie entre les minimums (111) et (100), la diffusion interbandes des porteurs de charge s'intensifie et les pertes énergétiques des électrons augmentent, ce qui ralentit leur échauffement par le champ électrique à $E =$ $=$const. C'est la raison pour laquelle sous une compression $P > 25\,000$ kg·cm^{-2} la mobilité des porteurs dans les cristaux est d'environ 4 fois plus petite que pour $P =$ $= 1$ at. La relation $j = f(E)$ se redresse et une déviation notable à la loi d'Ohm ne s'observe que dans des champs $E \geqslant 5000$ V/cm.

Dans [969] on a étudié l'influence de P sur les oscillations du courant se manifestant du fait d'une conductivité différentielle négative apparaissant à 77 K dans des cristaux de Ge orientés parallèlement à [100]. Puisque sous une compression $P \geqslant 4000$ kg·cm^{-2} on n'observe pas d'oscillations, on en conclut dans [969] que la conductivi-

té différentielle négative est déterminée non pas par des transitions de porteurs entre les minimums, mais par des propriétés particulières des électrons du minimum (111).

Conductivité électrique, effet Hall et magnétorésistance de Ge de type *p* sous pression

Dans [970] on a déterminé les variations de R_x et de ρ en fonction de P compris entre 1 kg·cm^{-2} et 12 000 kg·cm^{-2} d'échantillons de p-Ge à différentes teneurs d'impureté. L'expérience montre que le coefficient de Hall R_x et la vitesse de dérive des trous augmentent avec P, bien que le rapport de ces grandeurs diminue. Dans [971] on a déterminé à 0 °C les valeurs de σ, R_x, $\frac{\Delta\rho_H^{\parallel}}{\rho_0}$, $\frac{\Delta\rho_H^{\perp}}{\rho_0}$ en fonction de P compris entre 1 et 10 000 kg·cm^{-2}. Il a été établi que dans le régime de la conductibilité extrinsèque, où la concentration des porteurs de charge est indépendante de P et tant que l'intensité du champ magnétique est inférieure à 600 Oe, les termes du quatrième ordre par rapport à H fournissent une contribution appréciable à la magnétorésistance; simultanément la valeur de R_x restait indépendante de H jusqu'à 2000 Oe. L'accroissement de la pression appliquée jusqu'à 10 000 kg·cm^{-2} a provoqué une diminution de ρ de 2,26 % et de R_x de 4,9 %.

Long [972] a montré en mesurant l'effet Hall dans du Ge de type p ($\rho \approx 21\ \Omega$·cm), que le point d'inversion de R_x situé à 64,5 °C à la pression atmosphérique se déplace à 68,9 °C sous une pression $P = 2000$ kg·cm^{-2}. Ce déplacement de la température d'inversion de R_x est expliqué par une variation de largeur de bande interdite avec P.

Processus physiques se manifestant dans les jonctions *p-n* soumises à une pression hydrostatique

Les mesures des propriétés optiques [957, 941] et de ρ [934, 38, 973, 974] ont permis de constater que sous l'application d'une pression *P* provoque un déplacement des minimums (111) dans le domaine des plus grandes énergies où le minimum (100) joue un rôle de plus en plus important.

Dans [939] on présente les résultats des déterminations des caractéristiques courant-tension et de ρ de la région *n*-Ge des jonctions soumises à des pressions hydrostatiques allant jusqu'à 10 000 kg·cm^{-2}. Le déplacement avec *P* de la branche correspondant au courant direct de la caractéristique de la jonction *p-n* fournit le résultat suivant :

$$\frac{d(\mathcal{E}_{111}-\mathcal{E}_v)}{dP}=(5,0\pm 0,1)\cdot 10^{-6}\ \mathrm{eV\cdot kg^{-1}\cdot cm^2}.$$

Pour $P \geqslant 35\,000$ kg·cm^{-2} le décalage du front d'absorption optique dans Ge et Si est pratiquement le même [957], ce qui permet de conclure que dans les deux cas les coefficients de déplacement des minimums (100) en fonction de *P* sont de même ordre de grandeur et approximativement égaux à (1,0-1,5)·10^{-6} eV·kg^{-1}·cm^{2}. Selon les données de [957] pour $P \approx 1$ at, le minimum (111) se situe de (0,18 ± 0,01) eV plus bas que le minimum (100). Ces deux minimums deviennent énergétiquement équivalents lorsque le volume relatif V_p/V_0 devient égal à 0,961. On a montré fig. I. 42 que le rapport ρ_p/ρ_0 présente un maximum dont l'existence traduit l'apparition d'une diffusion interbande à des pressions *P* pour lesquelles les minimums (111) et (100) se situent à un même niveau énergétique. Le point faible de la partie théorique de [939] est la nécessité de postuler que la durée de vie des porteurs minoritaires traversant la jonction *p-n* est indépendante de *P*. Cette remarque est fondée sur l'intervention de G. Landwehr qui, prenant part à la discussion concernant le

travail [939], a communiqué que même pour $P \approx 15\,000$ kg·cm^{-2} la durée de vie des porteurs minoritaires dans Ge varie d'une manière peu commune : elle s'accroît d'abord avec la pression, puis la pression continuant à monter, elle diminue en manifestant une hystérésis importante; lorsque la pression a été appliquée à la jonction trois fois de suite, τ ne dépend presque plus de P, mais sa valeur est alors notablement plus petite que la valeur initiale.

Dans [975] on a déduit de la variation de résistance d'une jonction *p-n* avec la pression appliquée, à la température ambiante, la valeur de la largeur de bande interdite de Ge, $\Delta\mathscr{E} = 0{,}72$ eV, qui se trouve en bon accord avec la valeur de $\Delta\mathscr{E}$ tirée de la variation thermique de ρ (T) dans le régime intrinsèque. La dépendance $\Delta\mathscr{E} = f(P)$ a été déterminée dans [976] par mesure du courant de Zener d'une jonction *p-n* placée sous pression hydrostatique.

Dans [977] on a déterminé la variation des caracteristiques de diodes tunnel provoquée par application d'une pression hydrostatique et on a montré que la variation de largeur de bande interdite dans la direction des transitions indirectes était approximativement la même lorsque le gaz des porteurs de charge est dégénéré ou non dégénéré. Les processus de transfert par effet tunnel dans les jonctions *p-n* ont été étudiés dans [978] et ces résultats expérimentaux sont confrontés à la théorie dans [979].

L'étude de la dépendance des fréquences de vibration de réseau du Ge avec la pression hydrostatique utilisant les caractéristiques courant-tension de diode tunnel relevées à $T = 1{,}3$ K et sous des pressions allant jusqu'à 18 000 kg·cm^{-2} a montré que l'application d'une pression hydrostatique affecte plus fortement les fréquences des vibrations optiques que celles des vibrations acoustiques. Les fréquences des vibrations optiques et des vibrations acoustiques longitudinales augmentent avec la pression, tandis que les fréquences des vibrations acoustiques transversales diminuent dans les mêmes conditions [980].

Lorsqu'un échantillon de Ge est soumis à une pression hydrostatique de 10 000 $kg \cdot cm^{-2}$, ses dimensions linéaires ne varient que de 0,44% [981]. Le coefficient de dilatation thermique linéaire à $T \approx 300$ K étant égal à $\approx 6 \cdot 10^{-6}$ $degré^{-1}$ [5], on obtiendrait la même variation de dimensions linéaires du cristal en le portant à 730 °C. L'application d'une forte pression hydrostatique permet de procéder à l'étude de différents effets directement liés à une variation de distances interatomiques et ce sans qu'intervienne l'effet perturbateur d'un accroissement de l'énergie de vibration thermique, apparaissant lorsqu'on élève la température du cristal.

Influence d'une contrainte élastique uniaxiale (C.E.U.) sur les propriétés physiques des semiconducteurs. Dépendance de l'énergie des niveaux d'impuretés de Ge et de Si des C.E.U.

La théorie de l'influence qu'exercent les contraintes élastiques sur la position des niveaux d'énergie des impuretés dans le Ge et le Si a été traitée dans [44]. Le tableau I.17, utilisant les données de [982], fournit les valeurs du déplacement que subissent les niveaux d'énergie dans le Ge et le Si, soumis à l'action d'une compression hydrostatique ou d'une compression élastique uniaxiale appliquée suivant différentes directions cristallographiques. La mise au point [984] est consacrée à un exposé de l'influence des C.E.U. sur la position des niveaux énergétiques dans le *n*-Ge. [985] est consacré à un exposé général du mode de calcul de la structure de bande d'un cristal déformé, utilisant la théorie de perturbation. On y établit des formules de la dépendance du déplacement des extrémums des bandes, des masses effectives et du facteur *g* avec le taux de déformation. Une analyse des effets de transport dans des cristaux à structure de la blende [986] montre que l'application de C.E.U. transforme les surfaces d'égale énergie de forme sphérique en surfaces de forme ellipsoïda-

Valeurs calculées [982] de la variation de position des niveaux d'énergie résultant de l'application d'une pression hydrostatique ou d'une compression uniaxiale (le long de ⟨100⟩, ⟨111⟩ ⟨011⟩) à des échantillons de Ge et de Si; $eV \cdot X \cdot 10^{-12}\ cm^2 \cdot dyn^{-1}$

Matériau	Tenseur de contrainte Variation de position de niveaux	$X\begin{pmatrix}100\\010\\001\end{pmatrix}$	$X\begin{pmatrix}100\\000\\000\end{pmatrix}$	$\frac{X}{3}\begin{pmatrix}111\\111\\111\end{pmatrix}$	$\frac{X}{2}\begin{pmatrix}000\\011\\011\end{pmatrix}$
Ge	$\Gamma'_{25}\ \left(j=\frac{3}{2}\right)$	2,79	+4,01; —2,14	+5,12; —3,26	+4,55; —2,70
	ΔL_1 [111]	8,28	2,76	—14,49	—5,88
	ΔL_1 $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$	8,28	2,76	8,51	—5,88
	ΔL_1 $[1\bar{1}1]$	8,28	2,76	8,51	11,38
	ΔL_1 [111]	8,28	2,76	8,51	11,38
	$\Delta \mathscr{E}_g$	5,49	—1,25	—19,6	—10,4
Si	$\Gamma'_{25}\ \left(j=\frac{3}{2}\right)$	3,55	+5,17; —1,73	+4,88; —3,45	+4,03; —2,58
	ΔX_1 [100]	1,86	—5,66	+7,25; —6,03	+13,74; —6,20
	ΔX_1 [010]	1,86	3,76	+7,25; —6,03	—0,95
	ΔX_1 [001]	1,86	3,76	+7,25; —6,03	—0,95
	$\Delta \mathscr{E}_g$	—0,30; (—1,5) *	—10,83	—10,9	—10,2

* Selon [983]

le. Dans cette même étude, en postulant que τ est isotrope, on établit des formules de la magnétorésistance transversale, de la force thermoélectromotrice en présence d'un champ magnétique appliqué et de différents autres effets que l'on pourrait observer dans des cristaux de type *n*. La résolution de l'équation de Maxwell où figure le tenseur de conduction haute fréquence a permis d'établir des formules caractérisant l'effet Faraday, l'effet de biréfringence induite par les porteurs de charge libres et les fréquences de plasma dans les conditions de l'application de C.E.U.

Dans [987, 988] on trouve par un calcul analytique les valeurs d'énergies et les fonctions d'onde de niveaux de Landau (des plus faibles énergies) dans la bande de valence de semiconducteurs à structure de blende, soumis à l'action d'importantes C.E.U. avec $X \parallel H \parallel \langle 111 \rangle$ et $X \parallel H \parallel \langle 001 \rangle$. Le nombre de transtions que l'on obsverve dans l'étude d'effets magnéto-optiques se manifestant dans des cristaux soumis à une déformation uniaxiale est notablement plus petit que dans le cas de cristaux non déformés. De ce fait les résultats obtenus dans des cristaux déformés sont plus simples et donc plus intelligibles que dans les échantillons non déformés.

Piézorésistance de cristaux de Ge soumis à une contrainte élastique le long d'une direction donnée

On démontre dans [46] que pour des cristaux à syngonie cubique les coefficients de piézorésistance indépendants Π_{11}, Π_{12} et Π_{44} peuvent être définis en considérant les orientations relatives de X et de I représentées fig. I.43.

Il a été établi expérimentalement que lorsque des échantillons de *n*-Ge ($\rho \approx 10\,\Omega\cdot$cm et $0,3\,\Omega\cdot$cm) étaient soumis à une déformation par traction le long d'une direction $\langle 110 \rangle$, la variation thermique de l'élastorésistance se conforme à la loi en T^{-1} entre 77 et 380 K.

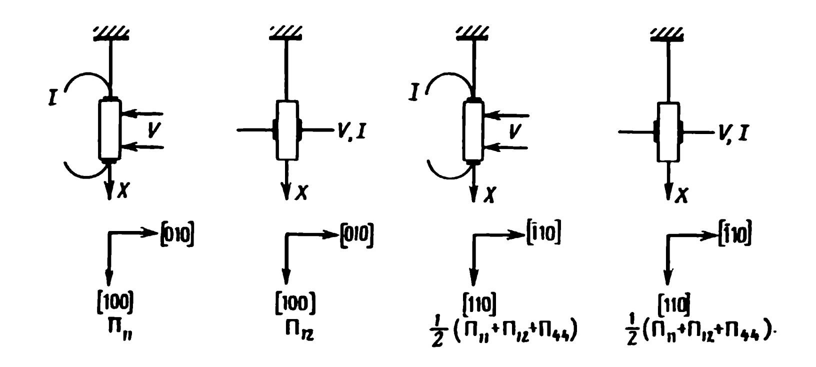


Fig. I.43

Dans [990] on a établi pour la première fois que l'application de C.E.U. supprime la dégénérescence énergétique de minimums équivalents et le transfert de porteurs entre ces minimums donne lieu à des variations de ρ (ou de σ) qui ont été observées dans [46] et [989].
Le tableau I.18 précise les taux de déplacement des minimums d'énergie de *n*-Ge soumis à des C.E.U. Les résultats d'études expérimentales de grande précision de piézorésistance d'échantillons de Ge et de Si de haute pureté de type *n* et *p* (entre 5 et 350 K pour le Ge et entre 20 et 350 K pour le Si) sont présentés dans [992]. En soumettant des échantillons de *n*-Ge à une compression uniaxiale le long de directions ⟨110⟩ et ⟨100⟩ on produit un important effet de piézorésistance qui varie avec la température $\sim T^{-1}$; une loi de variation thermique en $\sim T^{-1}$ n'a pas été observée dans le cas de *p*-Si. Aux très basses températures les déviations de piézorésistance à la loi en $\sim T^{-1}$ ont été interprétées tout d'abord [992] par une nonhomogénéité des échantillons utilisés. Une étude plus poussée des causes déterminant les déviations de piézorésistance à la loi en $\sim T^{-1}$ dans *n*-Ge a montré [806] que ces déviations au-dessous de 20 K peuvent être déterminées

Variations de position des extrémums énergétiques dans des cristaux de *n*-Ge, résultant de l'application de contraintes élastiques uniaxiales [991]

Orientation		Déplacement en énergie des extrémums par rapport à leur position pour $X = 0$	Composantes de mobilité le long de la direction I
X	I		
[110]	[110]	2 en haut $+\Xi_u S_{44}\ X/6$	$u_{\perp}$
		2 en bas $+\Xi_u S_{44}\ X/6$	$(u_{\perp}+2u_{\parallel})/3$
[111]	[111]	3 en haut $+\Xi_u S_{44}\ X/9$	$(8u_{\perp}+u_{\parallel})/9$
		1 en bas $-\Xi_u S_{44}\ X/3$	$u_{\parallel}$
[111]	[110]	3 en haut $+\Xi_u S_{44}\ X/9$	$u_{\perp}$ (1 ellipsoïde) $(u_{\perp}+2u_{\parallel})/3$ (2 ellipsoïdes)
		1 en bas $-\Xi_u S_{44}\ X/3$	$u_{\perp}$
[110]	[001]	2 en haut $+\Xi_u S_{44}\ X/6$	$(2u_{\perp}+u_{\parallel})/3$
		2 en bas $-\Xi_u S_{44}\ X/6$	$(2u_{\perp}+u_{\parallel})/3$

par un changement de l'anisotropie de la diffusion des porteurs avec la température. Si on en tient compte la loi en $\sim T^{-1}$ reste valable jusqu'à 7 K. Il a été également établi [993, 994] qu'un accroissement de la diffusion par les impuretés au-delà de $n_e \approx 10^{16}$ cm^{-3} entraîne que la variation thermique de piézorésistance devient plus faible que celle correspondant à la loi en $\sim T^{-1}$, et à partir de $n_e \approx 10^{19}$ cm^{-3} la piézorésistance devient indépendante de la température.

Dans [995] on présente les résultats obtenus en soumettant des échantillons extrinsèques de *n*-Ge ($T \approx 77$ K, $n_e = N_{Sb} = 6{,}5\cdot 10^{13}$ cm^{-3}) à des C.E.U. (compression) $0 \leqslant X \leqslant 7000$ kg$\cdot$cm^{-2}; on a déterminé les variations

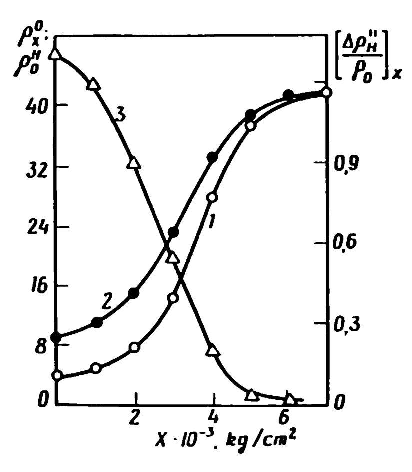


Fig. I.44

de résistance et de magnétorésistance longitudinale dans une large gamme d'intensités de champs magnétiques pulsés allant jusqu'à $H = 100$ Oe avec $X \parallel H \parallel \langle 111 \rangle$.

Les résultats obtenus représentés fig. I.44 concernent :

1) la résistivité électrique $\rho_x^0 = f(X)$ sans magnétique appliqué (courbe 1);

2) $\rho_X^H = f(X)$ dans un champ magnétique $H = 100$ k Oe; $H \parallel \langle 111 \rangle$ (courbe 2);

3) la magnétorésistance longitudinale (courbe 3)

$$\frac{\rho_X^{100\text{kOe}} - \rho_X^0}{\rho_X^0} = f(X) \quad \text{(courbe 3).}$$

Cette étude a permis de tirer les conclusions suivantes :

1) lorsque la contrainte appliquée atteint $X \approx \approx 7000$ kg/cm² tous les porteurs de charge sont transférés au minimum du seul ellipsoïde d'égale énergie, dont l'axe principal est orienté le long de $\langle 111 \rangle \parallel X$; ce résultat est confirmé par le fait que la fonction $\rho_X^0(X)$ tend vers une asymptote (saturation);

2) les valeurs limites expérimentales de $\rho_{X(\infty)}^{[111]} = \lim_{X \to \infty} \rho_X^{(X)}$ peuvent être utilisées pour calculer à l'aide de la formule

$$\rho_{X(\infty)}^{[111]} = (qN_0u_{\parallel})^{-1} = \text{const} \qquad \text{(I.146)}$$

la valeur de la mobilité longitudinale $u_{\parallel}$ si l'on connaît la concentration totale des porteurs de charge dans le cristal $n_e \equiv N_0$;

3) connaissant les valeurs numériques de ρ_0 et de $\rho_{X(\infty)}^{[111]}$, on peut utilisant la formule

$$K = \frac{3}{2}\frac{\rho_{X(\infty)}^{[111]}}{\rho_0} - \frac{1}{2} \qquad \text{(I.147)}$$

calculer la valeur exacte du paramètre d'anisotropie $K = \frac{u_{\perp}}{u_{\parallel}}$, et de là la valeur de $u_{\perp}$. Dans les conditions expérimentales indiquées on a calculé les valeurs suivantes: $u_{\perp} = 37\,300$ cm²·V⁻¹·s⁻¹; $K = 15{,}95$; $u_{\parallel} = 2340$ cm²/V·s;

4) en utilisant la valeur de K déduite de mesures de piézorésistance [995] et celle de $K_m = \frac{m_{\parallel}}{m_{\perp}}$ déduite de mesures de résonance de cyclotron, on arrive à calculer le paramètre d'anisotropie de la diffusion $K_{\tau} = \frac{\langle\tau_{\parallel}\rangle}{\langle\tau_{\perp}\rangle}$. Ce dernier paramètre est alors en bon accord avec la valeur que l'on avait précédemment déterminée par des mesures de magnétorésistance longitudinale dans des champs magnétiques H considérés comme forts dans l'approximation classique, utilisant des échantillons de pureté comparable et dans des conditions expérimentales semblables;

5) il existe une relation expérimentale simple

$$\frac{\rho_{X(\infty)}^{0}}{\rho_0^{H(\infty)}} = \frac{7K+2}{K+8} \qquad \text{(I.148)}$$

connaissant la valeur à saturation de piézorésistance $\rho^0_{X(\infty)}$ (avec $X \parallel \langle 111 \rangle$) qui se laisse aisément déterminer par l'expérience, cette relation permet de calculer la valeur à saturation de la magnétorésistance longitudinale $\rho_0^{H(\infty)}$ (avec $H \parallel \langle 111 \rangle$) qui, elle, est difficile à déterminer expérimentalement. Cela permet de vérifier avec plus de précision qu'auparavant les théories avancées pour interpréter l'effet de magnétorésistance;

6) dans un échantillon de n-Ge de pureté moyenne soumis à une contrainte suffisamment importante pour faire passer tous les porteurs de charge dans le minimum d'énergie de l'ellipsoïde orienté dans une direction $\langle 111 \rangle$, la magnétorésistance longitudinale le long de l'axe principal de cet ellipsoïde reste égale à zéro, H atteignant 100 kOe. Ce résultat est conforme aux théories classiques de la magnétorésistance.

Les effets décrits dans [995] sont déterminés par une redistribution des électrons parmi les minimums d'énergie apparaissant sous l'action de contraintes élastiques uniaxiales. Cette interprétation est confirmée par le fait que la variation de magnétorésistance est nulle chaque fois que $X \parallel \langle 100 \rangle$, puisque lorsque $X \parallel H \parallel j \parallel \langle 100 \rangle$, toutes ces grandeurs étaient strictement colinéaires il ne peut y avoir de transfert d'électrons d'un minimum à un autre.

Dans [996] on a déterminé à $T = 77{,}4$ K la dépendance de la résistivité de n-Ge ($n_e \approx 10^{12}$ cm^{-3}; $u_{77\,\mathrm{K}} \approx$ $\approx 37\,400$ cm$^2\cdot$V$^{-1}\cdot$s^{-1}) avec une compression uniaxiale $X \parallel \langle 111 \rangle$, ainsi que la variation de la magnétopiézorésistance à $|X| = \mathrm{const}$ en fonction de l'intensité du champ magnétique appliqué $H \parallel j \parallel X$ jusqu'à $H \approx$ ≈ 100 kOe:

$$\frac{\Delta\rho_X^{\parallel}}{\rho_0}\Bigg|^{H}_{X=6\,000\ \mathrm{kg\cdot cm^{-2}}} = \frac{\rho_X^H - \rho_0^H}{\rho_0^H} = f(H).$$

Le bon accord entre les données expérimentales et les résultats de calculs basés sur la théorie de la diffusion anisotrope [997] peut être considéré comme une justification des

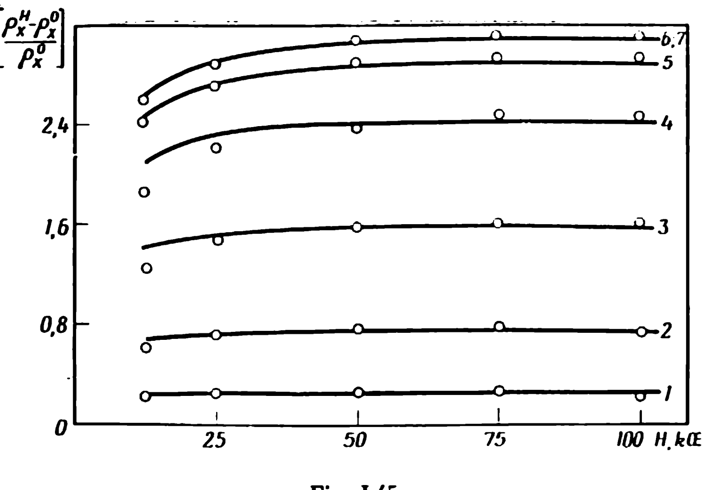


Fig. I.45

hypotèses qui ont été admises dans ces calculs et notamment : l'application d'une contrainte élastique uniaxiale atteignant $X \approx 7000\ \mathrm{kg \cdot cm^{-2}}$ ne se manifeste que par une variation de la population de différents minimums d'énergie dans n-Ge, et n'exerce aucune influence sur le temps de relaxation, le spectre de phonons et les masses effectives de porteurs de charge existant dans le cristal considéré.

La piézorésistance et la magnétopiézorésistance de n-Ge ($n_e \approx 1{,}48 \cdot 10^{13}\ \mathrm{cm^{-3}}$) dans les conditions $X \parallel j \parallel H \parallel \langle 110 \rangle$; $T = 77$ K; $0 \leqslant |X| \leqslant 6000\ \mathrm{kg \cdot cm^{-2}}$; $0 \leqslant H \leqslant$ $\leqslant 100$ kOe ont été déterminées dans [998]. Il a été établi d'une part que dans le domaine des contraintes « saturantes » $X - \rho_{X(\infty)}^{110} = 1{,}826\ \rho_0$, d'autre part que dans le domaine de champs magnétiques suffisamment grands et lorsque $X \parallel \langle 110 \rangle$ croît de 0 à $6000\ \mathrm{kg \cdot cm^{-2}}$, la magnétorésistance longitudinale augmente de plus de dix fois. Cela ressort de la fig. I.45 qui représente la dépendance de la magnétorésistance avec l'intensité du champ magnétique

appliqué ($X \parallel j \parallel H \parallel [110]$) pour différentes valeurs de X en kg·cm^{-2}; 1. $X = 0$; 2. $X = 1\cdot10^3$; 3. $X = 2\cdot10^3$; 4. $X = 3\cdot10^3$; 5. $X = 4\cdot10^3$; 6. $X = 5\cdot10^3$; 7. $X = 6\cdot10^3$; $T = 78$ K. Les courbes en trait plein représentent les résultats de calculs théoriques.

Dans le cas où $X \parallel j \parallel \langle 110 \rangle$ il existe une relation entre $\rho_{X(\infty)}$ et ρ_0 analogue à la formule (I.147):

$$K = \frac{1 - 2\dfrac{\rho_{X(\infty)}^{[110]}}{\rho_0}}{\dfrac{\rho_{X(\infty)}^{[110]}}{\rho_0} - 2}. \qquad \text{(I.149)}$$

Cette relation (fig. I.46) à la différence de (I.147) ne peut assurer une détermination précise de K en utilisant les valeurs expérimentales de $\rho_{X(\infty)}^{[110]}/\rho_0$. On peut cependant utiliser (I.149) à d'autres fins. Ainsi par exemple les formules (I.147) et (I.149) peuvent servir à vérifier la validité de l'une des prémisses de la théorie exposée dans [997], affirmant que l'application d'une contrainte uniaxiale n'influe que sur la population des différents mini-

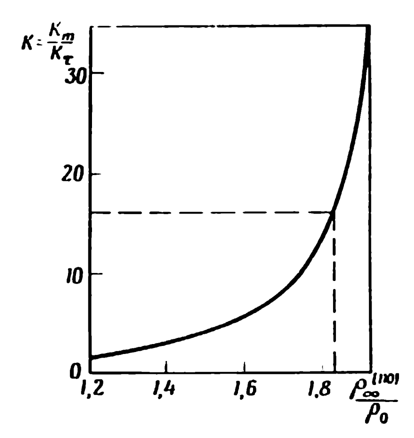


Fig. I.46

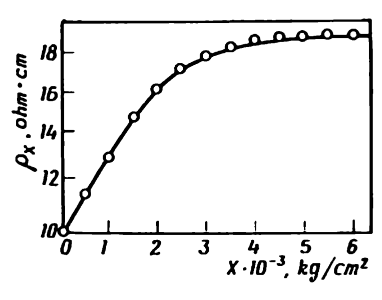


Fig. I.47

mums, les autres caractéristiques du cristal que nous avons énumérées ci-dessus restant invariables. Pour cela on découpera dans un même lingot monocristallin deux échantillons, l'un d'orientation ⟨111⟩ et l'autre d'orientation ⟨110⟩; en adoptant le procédé décrit dans [995] le premier de ces échantillons fournit par application de la formule (I.147) une valeur $K = 16{,}0$ à 77 K [998]. Portant cette valeur de K dans (I.149) on en tire une valeur du rapport $\rho_{X(\infty)}^{[110]}/\rho_0 = 1{,}83$. La valeur de ce rapport peut être obtenue par des mesures directes; en effet on tire de la fig. I.47 (pour $X \parallel j \parallel [110]$) une valeur $\rho_{X(\infty)}^{[110]} = 1{,}826$. Un bon accord quantitatif des données expérimentales (1,826 et 1,83) et de la courbe théorique $\rho_X = f(X)$ (courbe en trait plein sur la fig. I.47) avec les résultats des études expérimentales témoigne de ce que les hypothèses qui ont été faites pour établir les formules (I. 147) et (I.149) et une théorie conséquente de l'effet étudié [997] sont justifiées.

Piézorésistance de Ge et de Si de type *p*

La structure des bandes de valence de Ge et de Si est notablement plus complexe que celle des bandes de conduction. Si on ne prend pas en compte la branche qui est

abaissée de l'énergie d'interaction spin-orbite, l'extrémum doublement dégénéré et centré en $\vec{k} = 0$ peut être représenté par des surfaces d'égale énergie se présentant comme des sphères déformées l'une se trouvant dans l'autre.

Les premiers résultats expérimentaux relatifs à l'influence d'une contrainte uniaxiale sur la bande de valence (v) ont été décrits dans [46], tandis que la première analyse théorique du problème a été publiée dans [999]. Selon [999] l'influence d'une déformation du cristal sur le bord de la bande de valence peut être décrite à l'aide d'un tenseur potentiel de déformation caractérisé par trois valeurs propres distinctes a, b, d. Dans [999] la constante a caractérise le déplacement en énergie de tous les états voisins du maximum de la bande v, déterminé par une déformation modifiant le volume du cristal, mais n'altérant pas sa symétrie. La constante b caractérise le déplacement des niveaux d'énergie dû à la déformation du cristal dont la symétrie s'en trouve altérée, par exemple si $X \parallel \langle 100 \rangle$ un cristal cubique se transforme en un cristal à symétrie quadratique. Enfin la constante d caractérise les déplacements en énergie résultant d'une déformation uniaxiale transformant un cristal à symétrie cubique en un cristal à symétrie rhomboédrique ($X \parallel \langle 111 \rangle$). Les résultats de mesures des propriétés électriques d'échantillons de p-Ge soumis à une contrainte [992, 1000-1004] ainsi que les équations théoriques de [999] montrent que les surfaces d'égale énergie des bandes de valence de Ge et de Si soumis à des C.E.U. se présentent au voisinage de $\vec{k} = 0$ sous la forme d'ellipsoïdes de révolution, dont les axes principaux se confondent avec la direction d'application de la contrainte mécanique. La fig. I.48 représente les bandes de valence d'échantillons de Ge, à gauche libres de toute contrainte mécanique, à droite soumis à une contrainte uniaxiale ($X \parallel \langle 100 \rangle$). Lorsque la contrainte appliquée est importante les surfaces d'égale énergie en $\vec{k} = 0$ se

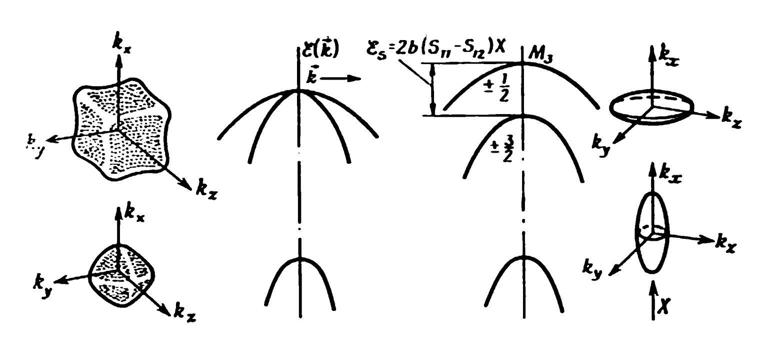


Fig. I.48

présentent sous la forme d'un ellipsoïde aplati (pour la branche supérieure $Mj = \pm \frac{1}{2}$) ou d'un ellipsoïde allongé (branche inférieure $Mj = \pm \frac{3}{2}$). Ces deux ellipsoïdes sont axés sur la direction de la contrainte de compression.

La variation de la mobilité d'échantillons de *p*-Ge avec la contrainte uniaxiale appliquée (avec $X \parallel \langle 111 \rangle$) a été déterminée dans [1005, 1006]. Une étude détaillée de la mobilité de Hall à 20 K d'échantillons monocristallins de *p*-Ge avec des concentrations $n_p = 10^{13}—10^{15}$ cm^{-3} [1007] a montré que lorsque $X \parallel j \parallel \langle 111 \rangle$ on a $\frac{\tau_{\parallel}}{\tau_0} = 0{,}78$ et $\frac{\tau_{\perp}}{\tau_0} = 0{,}92$, et lorsque $X \parallel j$ $\langle 100 \rangle$, $\frac{\tau_{\parallel}}{\tau_0} = 0{,}75$, $\frac{\tau_{\perp}}{\tau_0} = 0{,}64$. Dans le premier cas $K_\tau = 0{,}85$ et dans le second $K_\tau = 1{,}17$.

Piézorésistance de Ge et de Si à conduction par zones d'impuretés

La conductibilité dans une zone d'impuretés est déterminée par le degré de recouvrement des fonctions d'onde des atomes d'impuretés. Lorsqu'on applique à un

échantillon extrinsèque une C.E.U. les fonctions d'onde des donneurs sont perturbées [805]. Dans [1008] on a déterminé l'influence des C.E.U. sur la résistivité ρ de n-Ge ($n_e = N_{Sb} \approx 5,2 \cdot 10^{15}$ cm^{-3}) dont la variation à 1,9 K est déterminée par une variation du degré de recouvrement des fonctions d'onde. Il a été démontré que les variations de ρ provoquées par une contrainte de compression ou d'extension avec $X \leqslant 400$ kg·cm^{-2} le long d'un axe ⟨110⟩ peuvent être interprétées par la considération des altérations apportées à la symétrie des fonctions d'onde et la variation des différences d'énergie entre les extrémums qui prédominent en présence des C.E.U. Le problème de la conductibilité dans une zone d'impureté d'un cristal soumis à des C.E.U. a été traité en détail dans [806, 1009-1017]. C'est surtout la gamme des concentrations intermédiaires ($\approx 7 \cdot 10^{16}$-$3 \cdot 10^{17}$ cm^{-3}) qui présente de l'intérêt dans les études de la piézorésistance des cristaux présentant une zone d'impureté puisqu'aux basses températures on y observe une transition d'une conduction non métallique à une conduction à caractère métallique. Plusieurs études expérimentales [1009-1011, 1018] font apparaître qu'à ces concentrations l'effet de piézorésistance est fort complexe, notamment en ce qu'il dépend de l'énergie d'activation des impuretés As, P, Sb, dont la valeur dépend des contraintes imposées. Dans [1012] on développe une théorie expliquant les différences que l'on observe dans les variations de la piézorésistance de cristaux de n-Ge dopés par As, P, Sb, aux concentrations assurant une conductibilité par impuretés. La dépendance de l'énergie de liaison des accepteurs avec les C.E.U. imposées à des cristaux à réseau diamant a été considérée dans [1019].

Le comportement des accepteurs dans des échantillons de p-Ge soumis à une compression ($X \parallel$ ⟨100⟩ ou X ⟨111⟩) a fait l'objet de l'étude [1020]. On y a établi que les surfaces d'égale énergie dans des cristaux de p-Ge soumis à une déformation uniaxe se présentent sous forme d'éllip-

soïdes. L'influence des C.E.U. sur la conductibilité dans les zones d'mpuretés de p-Ge a été décrite dans [1011, 1021, 1022] et de p-Si dans [1023].

Piézorésistance de cristaux de Ge et de Si dégénérés

L'étude de la variation thermique de la piézorésistance d'échantillons avec $6 \cdot 10^{15} \leqslant n_e \leqslant 3 \cdot 10^{19}$ cm^{-3} [993] a démontré que ni la masse effective, ni le potentiel de déformation de n-Ge ne dépendent de n_e. Même aux valeurs de n_e les plus grandes on n'a pas réussi à mettre en évidence la présence d'un minimum (100).

La détermination des valeurs de piézorésistance de Ge dopé par Sb ($n_e \approx 2,1 \cdot 10^{18}$ cm^{-3}) et de Ge dopé par As ($n_e \approx 5,0 \cdot 10^{18}$ cm^{-3}) a permis de montrer [1024] qu'aux températures proches de l'ambiante le paramètre d'anisotropie est égal à : $K_{Ge\langle Sb\rangle} = 4,4 \pm 0,4$, et $K_{Ge\langle As\rangle} = 2,9 \pm 0,4$. Il a été également observé que les courbes $\rho_X/\rho_0 = f(X)$ d'échantillons Ge ⟨As⟩ présentent à 4,2 K un maximum que l'on ne retrouve pas dans le cas de Ge ⟨Sb⟩.

Dans [1025] on a déterminé la piézorésistance de n-Ge fortement dopé afin d'en tirer des conclusions concernant le mécanisme de diffusion et de préciser la structure du bord de la bande de conduction. On mesurait ρ en fonction de T et de X pour différentes valeurs de n_e. Pour $X \geqslant 6000$ kg·cm^{-2} et à $T = 4,2$ K, ρ arrivait à saturation même pour des échantillons avec $n_e \approx 10^{19}$ cm^{-3}. Les résultats obtenus dans cette étude montrent que la diffusion des électrons par les électrons et la variation thermique de l'effet d'écran exercent une influence notable sur des cristaux sous contrainte. L'anisotropie de la diffusion à l'intérieur d'une vallée de Ge ⟨Sb⟩ passe de la valeur 5,5 pour $n_e \approx 10^{18}$ cm^{-3} à 3,8 pour $n_e \approx 10^{19}$ cm^{-3}. Dans l'intervalle de concentration $10^{18} \leqslant n_e \leqslant 10^{19}$ cm^{-3} on a mis en évidence une queue de densités d'états s'éten-

dant à l'intérieur de la bande interdite sur une profondeur de 0,03-0,604 eV.

L'étude de la dépendance $\rho(X)$ de n-Ge ⟨As⟩ ($n_e \approx \approx 4\cdot10^{17}-10^{19}$ cm^{-3}) à $T = 1,2$ K dans les conditions d'une contrainte uniaxiale $X \leqslant 10\,000$ kg·cm^{-2} [1026] a permis de constater que le maximum $\rho_X(X)$ est atteint lorsque la contrainte uniaxiale imposée est suffisante pour assurer le transfert de tous les porteurs dans un minimum ⟨111⟩ ou dans deux minimums ⟨110⟩; cependant la saturation de $\rho_X(X)$ n'est atteinte que pour des valeurs de X notablement plus grandes que celle correspondant au maximum $\rho_X(X)$. En mesurant ρ pour j orientés parallèlement et perpendiculairement à X on a déterminé pour

$$n_e \geqslant 10^{18}\ \text{cm}^{-3},\ K=\frac{u_\perp}{u_\parallel} = 4 \pm 0,4;\ 5 \pm 0,6;\ 6\ \pm 0,5$$

respectivement pour quatre, deux et une vallée. Le rapport $u_\parallel$ ⟨Sb⟩/$u_\parallel$ ⟨As⟩ passe de 1,5 à 1,9 lorsque les électrons de quatre vallées sont transférés dans une seule vallée.

Dans les conditions d'une forte compression uniaxiale ($X \leqslant 10\,000$ kg·cm^{-2}) à $T = 1,2$ K on a déterminé [991] la piézorésistance longitudinale et transversale de n-Ge ⟨Sb⟩ ($n_e \approx 3\cdot10^{17}$-$10^{19}$ cm^{-3}). La dépendance $u_n = = f(n_e)$ laisse apparaître deux régions : dans l'une, correspondant à $n_e < 10^{18}$ cm^{-3}, u_n croît avec n_e, ce qui témoigne de l'existence d'effets déterminés par la zone d'impuretés; dans l'autre, où $n_e > 10^{18}$ cm^{-3}, u_n diminue lorsque n_e croît, ce qui correspond au rôle prédominant de la diffusion par les impuretés ionisées. On a trouvé, pour $n_e > 4\cdot10^{18}$ cm^{-3}, $K = 3,9 \pm 0,1$.

[1027] présente les résultats de l'étude de différents effets galvanomagnétiques dans des échantillons dégénérés de n-Ge et de n-Si : piézorésistance, magnétopiézorésistance et piézo-Hall.

L'effet piézo-Hall dans n-Ge ($n_e \approx 10^{15}$-10^{18} cm^{-3}) à $T \approx 300$ K avec $X \parallel$ ⟨111⟩ a été déterminé dans [1028].

Les résultats de mesures de l'effet piézo-Hall dans p-Ge ($n_p \approx 1,5\cdot10^{14}$ et $8\cdot10^{15}$ cm^{-3}) à 78, 195 et 273 K obtenus

dans [1029] sont en accord qualitatif avec la théorie [999].

La piézorésistance d'échantillons de *p*-Ge non dégénérés et fortement dégénérés dans le cas où $X \parallel j \parallel \langle 110 \rangle$ a été déterminée dans [994].

La dépendance $\rho(X)$ de *n*-Si ($n_e \approx 1 \cdot 10^{15}$-$1 \times 10^{20}$ cm^{-3}) à $T \approx 77$-300 K a été déterminée dans [1030].

Magnétopiézorésistance de *n*-Ge et de *p*-Ge

Une étude de piézorésistance et de magnétopiézorésistance d'échantillons de *n*-Ge ⟨Sb⟩ non disloqués à $T = 4{,}2$ K a montré que l'application d'une contrainte de traction allant jusqu'à 300 kg·cm^{-2} donne lieu à un renforcement de la composante négative de magnétorésistance tant que $n_e \leqslant 5 \cdot 10^{17}$ cm^{-3}, mais pour des valeurs plus grandes de n_e n'influe plus sur la valeur du rapport $\Delta\rho_H^{\parallel}/\rho_0$.

L'étude de l'influence de contraintes de compression uniaxiale (jusqu'à 800 kg·cm^{-2}) sur $\Delta\rho_H^{\parallel}/\rho_0$ de *n*-Ge ($n_e \approx 1{,}74 \cdot 10^{17}$ cm^{-3}) [1017] a montré qu'à $T = 4{,}2$K et pour de grands X ce rapport est<0. Ce résultat a été expliqué par un élargissement de la zone d'impureté résultant de la modification que subissent les fonctions d'onde du fait de la déformation du cristal [1012]. L'existence d'une magnétorésistance négative lors de l'application de contraintes élastiques uniaxiales à des échantillons de *n*-Ge ($X \parallel \langle 111 \rangle$) a été également décrite dans [1025].

[1031] est consacré à une analyse théorique de l'influence exercée par les déformations du réseau cristallin sur les effets galvanomagnétiques et thermomagnétiques pour *n*-Ge placé dans des champs H non quantifiés. La comparaison de cette théorie avec l'expérience a été entreprise dans [1032].

Une étude de la magnétorésistance de *n*-Ge dans la région de la conductibilité extrinsèque [1033] a montré que

celle-ci comporte trois composantes: $\Delta\rho/\rho < 0$; $\Delta\rho/\rho_0 \sim H^2$ et l'effet Shubnikov-de Haas, qui manifestaient tous une anisotropie dont l'importance était déterminée par l'orientation de H par rapport aux axes cristallographiques des échantillons. Les échantillons de n-Ge ⟨Sb⟩ ($n_e \equiv N_{Sb} = 3{,}9 \cdot 10^{17}$ cm^{-3}) étaient soumis à une compression telle que $X \parallel$ ⟨111⟩ (avec X allant jusqu'à 4000 kg·cm^{-2}). En mesurant à la température de l'hélium liquide les valeurs de ρ_X/ρ_0 on a trouvé que $K = 12{,}2$ (donc $K_\tau \approx 1{,}59$). Dans cette même étude on présente des données qui démontrent l'anisotropie de $\Delta\rho/\rho_0 < 0$ en faisant tourner H dans un plan $(11\bar{2})$ (d'une direction parallèle à [111] jusqu'à une direction parallèle à $[1\bar{1}0]$). L'existence d'une anisotropie de $\Delta\rho/\rho_0 < 0$ a été également observée dans [1011]. Des valeurs de $\Delta\rho/\rho_0$ déterminées dans [1033] on a tiré les valeurs du moment magnétique des spins localisés, 4,7 μ_B dans la direction longitudinale et 4,2 μ_B dans la direction transversale. On en a conclu [1033] que la localisation des spins doit donner lieu à une anisotropie du moment magnétique, telle que le moment dirigé le long de l'axe principal de l'ellipsoïde doit être plus grand que le moment magnétique dirigé le long d'une direction perpendiculaire. Ce résultat n'est cependant pas conforme à l'anisotropie du facteur spectroscopique de Landé (g) de la bande de conduction qui a été déterminée dans cette même étude ($g_\parallel = 0{,}9$; $g_\perp = 1{,}9$).

Une étude de la magnétopiézorésistance d'échantillons de p-Ge soumis à des compressions uniaxiales ($n_p \approx 7 \cdot 10^{15}$-$1 \cdot 10^{16}$ cm^{-3}; $N_D/N_A \approx 10^{-2}$; $T = 2{,}5$ K; $X \leqslant 6000$ kg·cm^{-2}) a montré que la compression d'un échantillon ($n_p \approx 7 \cdot 10^{15}$ cm^{-3}) le long de ⟨100⟩ donne lieu d'abord à une augmentation de ρ_X avec X, qui atteint son maximum pour $X \approx 1000$ kg·cm^{-2}, puis décroît, X continuant à croître. Dans les échantillons qui n'étaient pas soumis à une contrainte mécanique $\Delta\rho/\rho_0 > 0$, tandis que pour les échantillons soumis à déformation $\Delta\rho/\rho_0 < 0$, la valeur négative maximale a été observée pour $X \approx$

$\approx$ 1000 kg·cm^{-2}, et ce aussi bien pour $H \perp X$ que pour $H \parallel X$. Pour les grandes valeurs de X $\Delta\rho_H/\rho_0 \sim \frac{1}{X}$ ce que les auteurs attribuent à ce qu'en présence d'un champ $H \approx 9$ kOe s'établissent des interactions entre l'état fondamental de l'accepteur et une des branches de la bande de valence.

On rapporte dans [1035] les résultats de mesures de $\Delta\rho_H^{\parallel}/\rho_0$ et de $\Delta\rho_H^{\perp}/\rho_0$ dans des échantillons de p-Ge ($n_p \approx$ $\approx 3{,}1 \cdot 10^{17}$ cm^{-3}) avec $X \parallel j \parallel \langle 100 \rangle$ et $H \leqslant 10$ kOe. La valeur du degré de compensation des impuretés dans les échantillons étudiés étaient 0 et 0,48. Les mesures ont été effectuées à 4,2 K sous des contraintes de traction atteignant 9000 kg·cm^{-2}. Lorsque $X = 0$ la magnétorésistance était positive, mais à mesure que X augmentait la valeur absolue du rapport négatif $\Delta\rho_H^{\perp}/\rho_0$ correspondant à de grandes valeurs de X est du même ordre de grandeur que la magnétorésistance de n-Ge, ce qui est difficile à concilier avec la théorie usuelle des spins localisés.

La magnétopiézorésistance de p-Ge avec $X \parallel \langle 100 \rangle$ (X atteignant 9000 kg·cm^{-2} et $H \leqslant 50$ kOe) a été également déterminée dans [1033]. Pour $X \approx 9000$ kg·cm^{-2} le dédoublement en énergie de la bande de valence atteignait 0,045 eV.

Piézorésistance de n-Ge et de n-Si en présence de champs électriques forts

On a mesuré la piézorésistance d'échantillons de n-Ge [1036-1043] et de n-Si [1044-1046) soumis à l'action de champs électriques suffisamment forts pour rendre « chauds » les porteurs de charge. Dans le cas de n-Si l'étude de la piézorésistance en présence de champs E forts a permis d'établir que la probabilité de transitions f est notablement plus petite que celle de transitions g [1046].

La force piézothermoélectromotrice dans Ge et Si de type *n*

Dans [1031, 1047-1051, 997] on présente une analyse théorique de l'influence de déformations sur les propriétés thermoélectriques de semiconducteurs multivallées. Dans [1052] on présente les résultats d'une étude expérimentale de la force piézothermoélectromotrice de *n*-Ge soumis à des contraintes $X \leqslant 5000\ \text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ entre 290 et 400 K. On a également déterminé la force piézothermoélectromotrice qui apparaît dans *n*-Si lorsqu'on applique une contrainte de compression uniaxiale perpendiculaire à la direction du flux thermique [1053].

Sur certaines particularités de comportement de jonctions *p-n* soumises à des déformations uniaxiales

On sait que le courant circulant dans le sens direct d'une diode tunnel sous une tension correspondant à la partie initiale de la caractéristique courant-tension est déterminé par des électrons occupant des niveaux situés juste au-dessous de la bande de conduction et passant par effet tunnel sur des niveaux disponibles se trouvant juste au-dessus du bord de la bande de valence. On démontre dans [1054] que dans des semiconducteurs tels que Ge et Si, où les bords de bandes *c* et *v* se trouvent en des points distincts de l'espace $\vec{k}$, la participation des électrons à l'effet tunnel exige l'intervention de phonons possédant une énergie égale ou supérieure à la différence d'énergie des extrémums correspondants. De ce fait on doit pouvoir observer sur les branches des courants direct et inverse sous des tensions correspondant aux énergies des différents phonons, des pics que l'on peut même enregistrer. En déterminant les variations que subissent ces pics sous l'action de contraintes X, on peut se faire une idée des modifications que subit le spectre de phonons sous l'action de contraintes élastiques uniaxiales. Les mesures effectuées

à 4,2 K sur des diodes tunnel en Ge ont montré que les déformations du Ge affectent effectivement le spectre de phonons [978, 1055]. Un autre résultat obtenu dans [978] a été la détermination de l'intervalle d'énergie entre les minimums (111) et (000) de la bande de conduction pour $X = 0$, qui a été trouvé égal à 0,160 ± 0,005 eV. L'influence de contraintes uniaxiales et de la compression hydrostatique sur les propriétés de jonction *p-n* en Ge et Si a été analysée en détail dans [982]; les résultats de cette analyse sont présentés sous forme graphique.

L'influence de contraintes élastiques uniaxiales sur diverses propriétés du Ge et du Si a fait l'objet de nombreuses publications : la résonance de cyclotron [1056-1063] et la résonance combinée [1064], les propriétés optiques [1065-1079], les caractéristiques de recombinaison [1080-1087], la dispersion d'ondes hélicon [1088-1089] et la diffusion de phonons par résonance [1090].

Les constantes de potentiel de déformation et les méthodes de leur détermination

Le tenseur de piézorésistance dans les cristaux de symétrie cubique est déterminé par la relation :

$$\Pi_{\alpha\beta\gamma\delta} \equiv -\sigma^{-1} \frac{\partial \sigma_{\alpha\beta}}{\partial X_{\gamma\delta}}, \qquad \text{(I.150)}$$

où $X_{\gamma\delta}$ est le tenseur de contraintes et $\sigma_{\alpha\beta}$ le tenseur de conductibilité.

En adoptant un même système de coordonnées pour repérer tous les minimums, en choisissant pour axes de coordonnées les axes cristallographiques et en remarquant que $\sigma_{\alpha\beta}^{(i)} = n^{(i)} e u_{\alpha\beta}^{(i)}$, le tenseur de conductibilité du minimum s'exprime dans ce système par la relation :

$$m_{\alpha\beta\gamma\delta} = -\frac{1}{\sigma} \sum_{ij} \frac{\partial \sigma_{\alpha\beta}^{(i)}}{\partial \mathscr{E}^{(i)}} \cdot \frac{\partial \mathscr{E}^{(i)}}{\partial u_{\gamma\delta}}, \qquad \text{(I.151)}$$

où $\mathscr{E}^{(i)}$ est l'énergie du minimum (i); les dérivées $\frac{\partial \mathscr{E}^{(i)}}{\partial u_{\gamma\delta}}$ représentent les constantes de potentiel de déformation [990]. Si les minimums sont disposés sur les axes de symétrie de la zone de Brillouin, la symétrie du cristal permet d'exprimer toutes les constantes de potentiel de déformation à l'aide de deux ou de trois grandeurs indépendantes, selon le type de minimum (voir tabl. I.19).

Tableau I.19

Les constantes de potentiel de déformation dans des cristaux semiconducteurs présentant des types différents de minimums d'énergie

Constantes de potentiels de déformation	Types de minimums d'énergie		
	100	111	110
$\Xi_1 = \partial \mathscr{E}^{(i)}/\partial u_{xx}$	$\Xi_d + \Xi_u$	$\Xi_d + \frac{1}{3}\Xi_u$	$\Xi_d + \Xi_u - \frac{1}{2}\Xi_p$
$\Xi_2 = \partial \mathscr{E}^{(i)}/\partial u_{yy}$	Ξ_d	$\Xi_d + \frac{1}{3}\Xi_u$	$\Xi_d + \Xi_u - \frac{1}{2}\Xi_p$
$\Xi_3 = \partial \mathscr{E}^{(i)}/\partial u_{zz}$	Ξ_d	$\Xi_d + \frac{1}{3}\Xi_u$	$\Xi_d - \Xi_u + \Xi_p$
$\Xi_4 = \partial \mathscr{E}^{(i)}/\partial u_{yz}$	0	$\frac{1}{3}\Xi_u$	0
$\Xi_5 = \partial \mathscr{E}^{(i)}/\partial u_{xz}$	0	$\frac{1}{3}\Xi_u$	0
$\Xi_6 = \partial \mathscr{E}^{(i)}/\partial u_{xy}$	0	$\frac{1}{3}\Xi_u$	$\frac{1}{2}\Xi_p$

Les différentes méthodes de détermination expérimentale des constantes de potentiel de déformation sont basées sur l'utilisation d'une déformation statique ou dynamique du réseau, suffisante pour déplacer les différents niveaux d'énergie; on détermine alors par un procédé convenable ces déplacements des niveaux d'énergie. Les valeurs

Tableau I.20

Valeurs des constantes de potentiel de déformation du Ge (bande c)

Ξ_u, eV	Ξ_d, eV	T, K	Méthode de détermination	Référence	Année de publication
15,3	—13,05	300	par mesure de piézorésistance	[1091]	1955
16,7	—5,8	100	idem	[990]	1956
17,3		5-130	idem	[992]	1957
19,2±0,4	—9,07	6,6	par mesure de piézorésistance	[806]	1959
16±1,6		20-160	par mesure de l'effet acousto-électrique	[1092]	1959
17,3			par mesure de piézorésistance	[806]	1959
17	—8		idem	[714]	1961
18,9±1,7			par mesure de biréfringence	[1093]	1962
21		77	par mesure de piézorésistance	[984]	1963
	—7,6			[1094]	1963
17,0±0,6			idem	[1095]	1961
18,7	—10,5	4,2	par mesure de la résonance de cyclotron	[1096]	1964
16,5			par mesure de la mobilité dans un champ électrique faible	[1097]	1964
17,0		298	par mesure de la vitesse de propagation d'ultrason	[1098]	1965
17,2±2		300	par mesure de piézorésistance	[1005]	1966

Ξ_u, eV	Ξ_d, eV	*T*, K	Méthode de détermination	Référence	Année de publication
16,2±0,4		80	par analyse du bord de la bande d'absorption optique	[1068]	1966
16,5±0,3		77-300	par mesure des constantes élastiques de troisième ordre	[1099]	1967
14			Calcul théorique de la dispersion	[1100]	1969
16		78	d'ondes d'hélicon	[1088]	1970
19,3±7	—12,3	4,2	par mesure de la résonance de cyclotron	[1101]	1970
16,4±0,2	—6,4	78	par mesure de piézorésistance	[1102]	1971
15,2±0,5		90	par altération de spectres d'échantillons soumis à une déformation uniaxiale	[1222]	1971
14,6±1		290		[1222]	1971
18		4	idem	[1223]	1966
16,3±0,2			par piézoabsorption interbandes	[1224]	1967
15,9±0,3		300	idem	[1224]	1967

Valeurs des constantes de potentiel de déformation du Si (bande c)

Ξ_u, eV	Ξ_d, eV	T, K	Méthode de détermination	Référence	Année de publication
10,8	—13.8	300	par mesure de piézo-résistance	[943]	1955
7,7		20-350	idem	[992]	1957
11		1,25	par mesure de résonance de cyclotron	[1103]	1961
11,3±1,3			par mesure de biréfringence	[1093]	1962
8,3		77-300	Par mesure de piézo-résistance	[1104]	1963
9,57 X_1			calcul théorique	[44]	1963
11,4 L_1			idem	[44]	1963
5,7 X_1		1,26	par mesure de résonance de cyclotron	[1105]	1965
8,6±0,6	—3,4	50-206	idem	[1106]	1966
8,6±0,2		80	par mesure du bord de la bande d'absorption optique	[1068]	1966
9,2±0,3		295	idem	[1068]	1966
7,9±8		77-158	par mesure de piézo-résistance	[1046]	1970
8,5±0,2		77	par analyse du bord de la bande d'absorption optique	[1107]	1965
≈ 10			par mesure de résonance de cyclotron	[29]	1971
9,0±0,4	—6,0±0,8	4,2	idem	[1101]	1970

Ξ_u, eV	Ξ_d, eV	T, K	Méthode de détermination	Référence	Année de publication
8,7±0,3		90	par altération des spectres d'échantillons soumis à des déformations uniaxiales	[1222]	1971
8,7±0,4		290	idem	[1222]	1971
8,1±0,4			par mesure de biréfringence	[1225]	1966
8,4			expériences avec des électrons « chauds »	[1226]	1967
7,9±0,2			procédé optique	[1227]	1966
8,3		80	par mesure de déplacement du bord de bande d'absorption		
7,8		10	en fonction du taux de déformation uniaxiale	[2213]	1969

numériques des constantes de potentiel de déformation dans les bandes *c* et *v* du Ge et du Si, avec indication des méthodes qui ont été utilisées pour ces déterminations sont données dans les tableaux I.20, I.21 et I.22. La valeur $\Xi_u = 16,4 \pm 0,2$ eV a été obtenue en utilisant la méthode décrite dans [1102], qui rend inutile la mesure des variations de ρ se manifestant dans un cristal soumis à une déformation uniaxiale, dans une direction perpendiculaire à l'axe de déformation. La valeur $\Xi_d = -6,4$ eV a été obtenue à l'aide de la fonction $\frac{\tau_{\parallel}}{\tau_{\perp}} = f\,(\Xi_d/\Xi_u)$, dont le calcul est fondé sur la théorie de la diffusion anisotrope [1112-1115], qui a été scrupuleusement vérifiée par l'expérience. La fig. I.49 représente les résultats d'une

Constantes de potentiel de déformation *a*, *b*, *d*

	$\Xi_d + \frac{1}{3}\Xi_u - a$, eV	*a*, eV	|*b*|, eV	|*d*|, eV	*T*, K
		2,6±0,7			4,2
				12	77
	−2,0±0,5		1,8±0,3	3,7±6.4	80
			2,7±0,3	4,7±0,5	90
			2,4±0,2	4,1±0,4	100,300
			2,4±0,4	3,5±0,4	80
			2,1±0,2	7,0±1,5	4.98-6,19
Ge			1,7±0,3	4,7±0,8	300
			2,5	4,1	
				3,6±0,7	90
			2,6±0,3	4,7±0,5	
			2,3±0,2	4,1±0,3	
			2,2±0,2	4,45±0,2	
		3,0 et 3,8			20
		1,3 et 1			20
	3,8±0,5		2,4±0,2	5,3±0,4	80
	3,1±0,5		2,2±0,3		295
			1,4±0,15		1,26
Si			2,5	5,7	
			2,2±0,2		90
			2,2±0,3		290
	4,5		2,3±0,4	5,1±0,9	80
			2,5	1	10
			2,1		

de la bande de valence de Ge et de Si

Méthode de détermination	Références
par mesure de déplacement des caractéristiques courant-tension en fonction de la déformation	[947]
des cristaux	[948]
par mesure de piézorésistance	[1001]
par analyse du bord de bandes d'absorption optique	[1068]
idem	[1065]
idem	[1108]
idem	[1068]
par détermination des énergies de liaison des donneurs et des accepteurs	[1020]
par mesure d'absorption intrinsèque de cristaux soumis aux déformations	[1109]
calcul théorique	[1110]
idem	[1019]
par fixation de la modification de spectres d'absorption en fonction de l'application de contraintes élastiques uniaxiales	[1111]
par fixation de la modification de spectres d'absorption de cristaux soumis à des déformations uniaxiales	[1222]
par mesure de piézoélectroréflectance	[1228]
par fixation de la modification de spectres d'absorption de cristaux soumis à des déformations uniaxiales	[1229]
par résonance de cyclotron	[1230]
par mesure de piézorésistance avec $X \parallel [111]$	[1007]
par mesure de piézorésistance avec $X \parallel [100]$	[1007]
par analyses du bord de bandes d'absorption optique	[1068]
idem	[1068]
par mesure de résonance de cyclotron	[1061]
calcul théorique	[44]
par fixation de la modification de spectres d'absorption de cristaux soumis à des déformations uniaxiales	[1222]
idem	[1222]
par résonance de cyclotron	[1061]
par déplacement du bord de bandes d'absorption en fonction du taux de déformation uniaxiale	[2213]

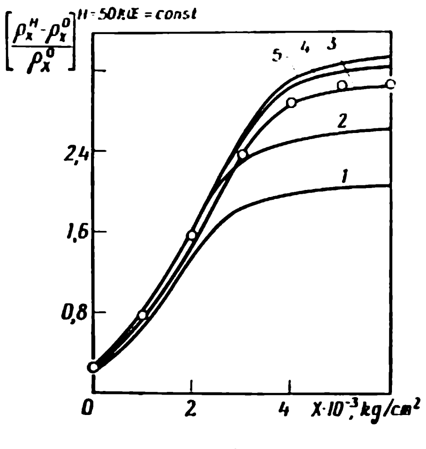


Fig. I.49

vérification de la validité de différentes combinaisons des constantes Ξ_u et Ξ_d pouvant être utilisées pour une description quantitative des données expérimentales de la magnétopiézorésistance de *n*-Ge.. Les courbes en trait plein représentent les dépendances de la magnétorésistance longitudinale ($H \parallel j \parallel [110] \parallel X$) avec X, calculées par application de la théorie de la diffusion anisotrope en utilisant différents couples des constantes Ξ_u, Ξ_d dont les valeurs sont indiquées tableau I.23. Sur la fig. I.49 les points représentent les données de l'expérience.

Tableau I.23

Valeurs des couples de constantes Ξ_u et Ξ_d

nos des courbes de la fig. I.49	1	2	3	4	5
Ξ_u	18,7	19,2	16,4	16,5	16,7
Ξ_d	—10,5	—9,07	—6,4	—6,25	—5,8
Références	[1096]	[806]	[45]	[1115]	[990]

La publication [25] renferme les données numériques les plus sûres des constantes élastiques du Ge qui sont nécessaires pour le calcul de Ξ_u à partir de mesures de piézorésistance: $c_{11} = 12{,}8528 \cdot 10^{11}$; $c_{12} = 4{,}8260 \times \times 10^{11}$; $c_{44} = 6{,}6799 \cdot 10^{11}$ dyn/cm^2. $S_{44} = 1/c_{44} = 1{,}49703$ cm^2/dyn. Les constantes élastiques du Ge et du Si ont été également déterminées dans [709, 1116-1119].

On sait qu'une forte concentration de porteurs de charge libres peut influer sur la valeur des constantes élastiques des cristaux du fait d'interaction entre les électrons et les phonons. La diffusion intervallées apportant sa contribution aux valeurs des constantes élastiques de n-Ge, se manifeste sur la valeur de c_{44}, étant donné que les principaux minimums de la bande de conduction sont centrés sur des axes de symétrie du troisième ordre [1122]. On trouve cependant dans la bande c de n-Ge, à 0,16 eV au-dessus du bord de bande, un autre système de minimums centrés sur les axes $\langle 100 \rangle$. Lorsque les minimums sont centrés sur la direction $\langle 100 \rangle$ la diffusion intervallées dans un cristal fortement dopé peut exercer son influence sur les valeurs des trois constantes élastiques [1123]. Selon [1095, 1124] à $T \leqslant 300$ K la présence d'une forte concentration d'électrons ne modifie pas les valeurs de c_{11} et c_{12}, ce qui tient à ce qu'à ces températures les minimums (100) ne sont que faiblement peuplés, mais déja à $T \approx 400$ K la contribution électronique à c_{11} et c_{12} peut devenir appréciable [1123]. Cet effet peut être utilisé pour la détermination des constantes de potentiel de déformation, ainsi que de la valeur de m^* dans les minimums (100) de n-Ge. A cette fin dans [1122] on a étudié la variation thermique des constantes élastiques d'échantillons de n-Ge fortement dopés par Sb et d'autres relativement purs ($n_e \approx 10^{14}$ cm^{-3} à $300 \leqslant T \leqslant 550$ K. On a trouvé qu'à 300 K la valeur de c_{44} dans n-Ge pur est de 2 % environ plus petite que dans les échantillons dopés. La variation des valeurs de c_{11} et c_{12}

est interprétée dans [1122] comme le résultat d'un accroissement de la population des vallées (100) qui se produit lorsque la température augmente. Dans [1122] on a calculé à l'aide de formules établies dans [1123] pour les minimums (100) de n-Ge les valeurs suivantes : $\Xi_u = 3,4$ eV; $\Xi_d = -2,4$ eV; $m^*_{100} = (0,28-0,32)\ m_0$. On n'a pas trouvé dans les publications connues de données expérimentales confirmant ou infirmant ces valeurs numériques.

Dans [1125] on a déterminé les valeurs de m* d'échantillons de Ge, de Si et de GaAs fortement dopés. Afin d'éviter l'apparition de fortes tensions internes dans les réseaux cristallins accompagnant l'incorporation de grandes concentrations d'atomes d'impuretés, dans [1126-1128] on créait dans les échantillons étudiés les fortes concentrations de porteurs excédentaires requises par une activation combinée thermique et lumineuse ou lumineuse seule : [1128]. Dans ces différentes publications on expose les résultats d'études de la dépendance du module de Young et de la constante élastique avec la valeur de la concentration de porteurs excédentaires. Les résultats obtenus sont interprétés par une redistribution des porteurs de charge entre des minimums (111) et (100). Dans [1129] sont exposés les résultats d'une détermination de la variation des constantes élastiques de Ge en fonction de la température. On a constaté que l'anisotropie des caractéristiques d'élasticité de Ge est indépendante de T entre 300 K et la température de fusion. La monographie [2346] est consacrée à un exposé détaillé de la théorie des effets qui se manifestent lorsque les cristaux sont soumis à des déformations altérant leur symétrie.

Les jauges de contraintes

Les jauges de contraintes à semiconducteurs se substituent aux jauges de contraintes en fils métalliques toutes les fois qu'une grande sensibilité est requise. Les jauges de

contraintes à semiconducteurs sont utilisées pour la mesure de déformations, en qualité de transducteurs pour la mesure de pressions, de forces, de moments et de déplacements; en biologie et en médecine on utilise ces dispositifs dans les études de processus et de fonctions biologiques et physiologiques toutes les fois que l'information recueillie doit être transmise à grande distance (par exemple catheter intracardiaque mesurant la tension artérielle). On trouvera des renseignements développés dans [1130-1138] et dans les références que renferment ces ouvrages.

I.9. Notions essentielles de la structure de bandes d'énergie de semiconducteurs cristallins

Tout cristal semiconducteur constitue un système comportant un nombre extrêmement grand de noyaux atomiques et d'électrons. La résolution de l'équation de Schrödinger caractérisant ce système permettrait de décrire ses propriétés quantiques. Cependant la résolution de la forme générale de l'équation de Schrödinger est tellement ardue que généralement on recourt à deux approximations, rendant le problème plus facile à traiter. Tout d'abord on utilise l'approximation dite adiabatique et en second lieu on s'efforce de ramener le problème relatif à un grand nombre d'électrons à un problème ne tenant compte que d'un seul électron.

Dans le cadre de ces approximations le comportement de tout électron i peut être décrit par l'équation de Hartree:

$$\nabla^2\psi_i(r_i) + \frac{2m}{\hbar^2}\left[W - V(r_i) - e^2 \sum_k{}' \int \frac{|\psi_k(r_k)|^2}{|r_i - r_k|} d\tau_k\right]\psi_i = 0, \quad (I.152)$$

dans laquelle l'influence exercée sur l'électron i par tous les autres électrons du système est caractérisée par un

champ coulombien moyen appelé champ autocongruent de Hartree. On peut montrer que lorsqu'on utilise le champ autocongruent pour tenir compte des interactions entre les électrons du système, le principe de Pauli n'intervient plus. Or la probabilité de ce que l'électron i se trouve en un point r_k ($|\psi_i(r_k)|^2$) ne peut être indépendant selon le principe de Pauli de la probabilité de la présence en ce même point d'un électron k ($|\psi_k(r_k)|^2$).

Ce défaut de la théorie de Hartree a été éliminé par Fock, qui a introduit dans ses équations la statistique de Fermi sous une forme explicite; Fock utilisa pour cela une fonction ψ ayant la propriété d'être antisymétrique par rapport à toute permutation d'électrons ce qui évidemment satisfait au principe de Pauli. Comme l'utilisation de la fonction ψ antisymétrique de Fock, représentée par un déterminant complique le problème, on procède de la manière suivante. On commence par la solution de l'équation de Hartree, puis on introduit la statistique de Fermi dès qu'on a à traiter la distribution des électrons parmi les niveaux énergétiques qui ont été déterminés par résolution de ces équations. Un procédé aussi artificiel ne peut ne pas se répercuter sur le résultat final, bien qu'on n'en tienne pas suffisamment compte.

Selon le choix de la toute première approximation utilisée pour définir le potentiel autocongruent on distingue deux méthodes de résolution des équations de Hartree-Fock: la méthode dite de l'électron faiblement lié et celle des électrons fortement liés.

Dans la première de ces méthodes on utilise en qualité de toute première approximation un système d'électrons libres, le faible potentiel périodique créé par le réseau d'ions étant introduit au stade de l'approximation suivante comme une perturbation. Les procédés élaborés dans la théorie de perturbations appliqués à un système d'électrons présentant initialement un spectre énergétique continu, permettent de montrer que ce spectre continu doit être scindé en bandes d'énergie distinctes. Suivant l'axe

des énergies, les bandes d'énergies permises alternent avec des bandes d'énergies interdites.

Dans le deuxième cas, l'approximation zéro considère les fonctions ψ, d'atomes isolés auxquels correspond un spectre discontinu d'énergies discrètes. Les perturbations qu'imposent à un atome donné les noyaux et les électrons appartenant à d'autres atomes du réseau cristallin fait apparaître dès la première approximation un dédoublement des niveaux d'énergie, ce qui conduit à la formation de bandes d'énergies permises et interdites, là où l'atome isolé présente des niveaux discrets. On comprend parfaitement la cause du dédoublement des niveaux discrets de N atomes isolés se manifestant lorsqu'ils se rapprochent les uns des autres pour former un corps solide en remarquant que les niveaux discrets non dégénérés des atomes isolés deviennent N fois dégénérés lorsqu'ils forment un corps solide.

La dégénérescence des électrons par permutation existe quelles que soient les distances de séparation entre les atomes du système, mais conformément à la théorie de perturbation, cette dégénérescence ne pourra se manifester par exemple par un dédoublement des niveaux que dans des conditions bien déterminées. Dans le cas concret d'un corps cristallin ces conditions correspondent à une collectivisation des électrons que ce corps renferme dans son volume. Dans ces conditions la probabilité de trouver un électron en un point r donné par $|u_k(r)e^{ikr}|^2 = |u_k(r)^2| = |\psi_k|^2$ est indépendante des indices de la cellule élémentaire du cristal. Autrement dit, tout électron caractérisé par un vecteur d onde $\vec{k}$ peut occuper avec la même probabilité n'importe quelle cellule élémentaire du cristal. Lorsqu'on rapproche les uns des autres N atomes, le nombre des niveaux d'énergie contenus dans la bande formée est égal à N. Le dédoublement des niveaux atomiques dégénérés donnant lieu à la formation de bandes est une conséquence inéluctable de la relation

quantique générale :

$$\Delta\mathscr{E}\cdot\tau \approx \hbar = 1{,}054\cdot 10^{-27}\ \text{erg}\cdot\text{s}. \qquad (I.153)$$

Cette relation permet d'estimer la largeur de la bande formée. En posant que la durée de vie sédentaire d'un électron de valence dans un nœud donné du réseau est $\tau \approx 10^{-15}$ s, on trouve aussitôt

$$\Delta\mathscr{E} \approx \frac{\hbar}{\tau} \approx 10^{-12}\ \text{erg} \approx 1\ \text{eV}.$$

Cette même relation établit qu'à l'intérieur de ces bandes le spectre énergétique est quasi continu ; en effet, puisque le nombre de niveaux d'énergie est déterminé par le nombre d'atomes, il faut qu'ils se trouvent très près les uns des autres pour que tous puissent se tenir dans un intervalle d'énergie ≈ 1 eV. La largeur de bande interdite peut être déterminée en mesurant la variation thermique de la concentration de porteurs de charge intrinsèques :

$$n_i^2 = N_c N_v \cdot e^{-\frac{\Delta\mathscr{E}}{kT}}, \qquad (I.154)$$

où N_c et N_v représentent les densités effectives d'états dans les bandes c et v. Une concordance de l'équation (I.154) avec les données expérimentales ne peut être obtenue qu'en admettant que $\Delta\mathscr{E}$ varie linéairement avec la température

$$\Delta\mathscr{E} = \Delta\mathscr{E}(0) + \left(\frac{\partial\Delta\mathscr{E}}{\partial t}\right) T, \qquad (I.155)$$

ce qui donne

$$\Delta\mathscr{E} = \begin{cases} 0{,}785\ \text{eV} - 4{,}4\cdot 10^{-4}\ \text{eV/degré}\cdot T & \text{pour le Ge} \\ 1{,}21\ \text{eV} - 4{,}1\cdot 10^{-4}\ \text{eV/degré}\cdot T & \text{pour le Si.} \end{cases}$$

On peut établir différentes corrélations entre les propriétés électroniques et les propriétés atomiques des matériaux semiconducteurs. Dans [1139] on a montré qu'il

existe entre $\Delta\mathscr{E}$ et la distance interatomique une relation telle que $\Delta\mathscr{E} \sim 1/d^2$. Dans [1140] on a établi l'existence d'une corrélation entre $\Delta\mathscr{E}$ et l'énergie de formation de composés semiconducteurs à partir des éléments pris à l'état gazeux (donc avec l'énergie d'atomisation de ces composés). Dans [896] on démontre l'existence d'une relation linéaire entre $\Delta\mathscr{E}$ et l'énergie libre d'atomisation pour 36 composés semiconducteurs. On a également étudié les corrélations existant entre les propriétés électroniques des semiconducteurs et leur microdureté [1141], entre $\Delta\mathscr{E}$ et la température de fusion, etc.

A mesure que le numéro atomique des éléments augmente, leurs températures de fusion diminuent. La température de fusion d'un corps solide est déterminée par les forces de cohésion et marque la limite de température jusqu'à laquelle le corps solide peut conserver sa forme géométrique. Cependant le passage de l'état solide à l'état liquide ne correspond pas toujours à un même type de rupture des liaisons chimiques [1142]. Le degré d'ionicité des liaisons se trouve également en rapport avec la valeur de $\Delta\mathscr{E}$ [1143].

Considérons le déplacement d'un électron à travers le réseau cristallin. Cet électron caractérisé par la fonction $\psi_k = u_k(r)e^{ikr}$ peut se trouver dans n'importe quel nœud du réseau, puisque la probabilité y est partout la même. On notera cependant qu'à l'état stationnaire la vitesse de déplacement et donc l'impulsion de l'électron sont variables. Ce résultat est une conséquence de ce que les fonctions d'onde étant des fonctions de Bloch, ne sont pas des fonctions propres de l'opérateur impulsion $\hat{P} = i\hbar\nabla$ puisque l'électron se déplace dans un champ potentiel périodiquement variable. Or comme la valeur spatiale moyenne du potentiel périodique est égale à zéro, la vitesse moyenne de déplacement de l'électron est constante et égale à :

$$v = (\vec{k}) = \frac{1}{\hbar}\operatorname{grad}_n \mathscr{E}(\vec{k}). \qquad \text{(I.156)}$$

La vitesse d'onde $\vec{k}$, qui détermine la direction de la vitesse de phase de l'onde, n'a pas en général la même direction que la vitesse de groupe $\bar{v}$ de cette onde, les champs de force se manifestant dans les cristaux étant anisotropes. C'est en considérant le mouvement de l'éléctron le long d'une orientation cristallographique présentant une symétrie élevée que l'on arrive à bien mettre en évidence les propriétés de l'électron. Disposons l'axe OX le long de cette direction cristallographique hautement symétrique; on pourra écrire alors conformément à (I.156):

$$v_x(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial k_x}. \quad \text{(I.157)}$$

Or, puisque toute bande comporte un nombre constant d'états disponibles, ce nombre étant égal au taux de dégénérescence que subit par permutation un niveau donné d'un atome isolé, la distance entre les niveaux $\partial \mathcal{E}/\partial k_x$ sera d'autant plus grande que sera grande la largeur de la bande considérée, et inversement. Ce résultat a un sens physique qui devient parfaitement évident si l'on remarque qu'une grande valeur de v_x correspond à une forte perméabilité aux électrons des barrières de potentiel dressées entre les atomes, et que cette perméabilité, de même que la largeur de la bande, dépendent toutes deux de la force des interactions entre les atomes du réseau.

Cela revient à dire qu'une diminution des distances interatomiques dans le réseau renforce les interactions entre les atomes, réduit la hauteur des barrières de potentiel dont dépend le transfert des électrons d'un atome à un autre, augmente la largeur de la bande et augmente donc la distance de séparation entre les niveaux d'énergie constituant cette bande.

Si on désigne par $\vec{F}$ la résultante de toutes les forces agissant sur un électron qui se déplace à travers le réseau, on pourra écrire:

$$d\mathcal{E} = \vec{F} \cdot \vec{v} \cdot dt. \quad \text{(I.158)}$$

Si on différencie (I.157) par rapport à t, on obtient compte tenu de (I.158) :

$$\frac{dv_x}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \mathscr{E}}{\partial k_x^2} F. \tag{I.159}$$

L'expression (I.159) s'identifie à la loi de Newton si l'on pose

$$\frac{\hbar^2}{\partial^2 \mathscr{E} / \partial k_x^2} = m^*, \tag{I.160}$$

m^* représentant une certaine masse effective. En portant dans cette dernière expression les valeurs de l'énergie d'un électron libre, calculées à l'aide de la relation $\mathscr{E} = \frac{\hbar^2}{2m_0} k^2$, on peut confondre la masse effective avec la masse usuelle de l'électron m_0. On peut donc admettre que l'influence qu'exerce le champ du réseau sur le mouvement de l'électron se retrouve dans la valeur de sa masse effective m^*. Sous la forme la plus générale on caractérise la masse effective par un tenseur de masse effective défini par la formule :

$$\frac{1}{m^*_{\alpha, \beta}} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \mathscr{E} (\vec{k})}{\partial k_\alpha \, \partial k_\beta}, \tag{I.161}$$

α et β étant les cosinus directeurs des axes principaux du tenseur.

La fonction $\mathscr{E} (\vec{k})$ étant une fonction paire, son développement en série près d'un extrémum d'énergie fournit la loi de dispersion :

$$\mathscr{E} (\vec{k}) = \mathscr{E} (\vec{k}_0) \pm \frac{1}{2} \sum \left. \frac{\partial^2 \mathscr{E} (\vec{k})}{\partial k_\alpha \, \partial k_\beta} \right|_{k=k_0} (k_\alpha - k_{0\alpha}) (k_\beta - k_{0\beta}), \tag{I.162}$$

où le signe « + » correspond au développement près d'un minimum et le signe « — » près d'un maximum d'énergie.

Dans ce cas le tenseur de masse effective ne dépend pas de $\vec{k}$, et donc pour toute valeur de $\vec{k}$ l'énergie $\mathcal{E}(\vec{k})$ sera déterminée par les mêmes paramètres $m^*_{\alpha,\beta}$. Lorsque la fonction $\mathcal{E}(\vec{k})$ est arbitraire, les paramètres $m^*_{\alpha,\beta}$ seront différents en chaque point.

En exprimant le tenseur $1/m^*_{\alpha,\beta}$ par rapport aux axes principaux on obtient :

$$\mathcal{E}(\vec{k})-\mathcal{E}(\vec{k}_0)=\pm\frac{\hbar^2}{2}\sum_{\alpha}\frac{(k_\alpha-k_{0\alpha})^2}{m^*_\alpha}, \qquad (I.163)$$

ce qui signifie que près des extrémums et dans le cas où les états électroniques ne sont pas dégénérés, les surfaces d'égale énergie $\mathcal{E}(\vec{k})=\text{const}$ ont la forme d'ellipsoïdes. Dans le cas où m^* se réduit à un scalaire, l'expression (I.163) se réduit à :

$$\mathcal{E}(\vec{k})=\frac{\hbar^2k^2}{2m^*}, \qquad (I.164)$$

et l'ellipsoïde se réduit à une sphère.

Les zones de Brillouin

En cherchant la solution du problème relatif au comportement d'un réseau unidimensionnel (chaîne linéaire périodique d'atomes identiques) on arrive aisément à la conclusion que la dépendance de l'énergie $\mathcal{E}$ avec k subit des discontinuités pour $k=\pm n\frac{\pi}{a}$, où n est un nombre entier positif, et a le paramètre du réseau considéré. L'axe de coordonnées représentant les valeurs de k est divisé dans le cas considéré en segments d'une longueur π/a aux extrémités desquels la fonction devient discontinue. L'intervalle de valeurs de k comprises entre $-\pi/a<k<\pi/a$ correspond à la première zone de Brillouin. Les deux intervalles de valeurs de k compris entre $-2\pi/a<k<-\pi/a$ et $\pi/a<k<2\pi/a$ constituent la deuxième zone de Brillouin et ainsi de suite.

Il s'avère que la notion de zones de Brillouin peut être utilisée pour décrire un grand nombre de caractéristiques importantes du mouvement de l'électron dans un champ périodique; cela tient à ce que dans l'espace des nombres d'onde la position des frontières entre les bandes d'énergie et certaines autres grandeurs caractéristiques sont indépendantes des détails des interactions entre les électrons et le réseau, et étant fonction de la structure cristalline du corps considéré, sont en relation directe avec la loi de diffraction de Bragg-Wulf.

Ces considérations peuvent être étendues aux cas de réseaux bi et tridimensionnels (réseaux cubiques simples, centrés et à faces centrées). Pour un réseau cubique simple la première zone de Brillouin se présente sous la forme d'un cube d'arête $2\frac{\pi}{a}$. Dans la majorité des cas on peut ne prendre en considération que la première zone de Brillouin, puisqu'à l'aide d'une opération consistant à soustraire d'un vecteur d'onde arbitraire $\vec{k}$ un certain vecteur du réseau réciproque multiplié par 2π, tout vecteur $\vec{k}$ peut toujours être ramené à un autre vecteur $\vec{k}$ situé dans la première zone de Brillouin, qui n'est autre que la cellule élémentaire du réseau réciproque. Ce procédé de classification des états électroniques d'un cristal est connu sous le nom de procédé de représentation réduite.

On trouvera dans la monographie [611] des représentations des trois premières zones de Brillouin d'un réseau bidimensionnel carré simple, ainsi que celles des premières zones de Brillouin de réseaux cubiques centrés et à faces centrées. On trouvera dans ce même ouvrage l'exposé de la relation existant entre les frontières de la zone de Brillouin et la surface de Fermi.

Un calcul précis des bandes d'énergie d'un corps cristallin donné est un problème fort ardu. Les résultats de tels calculs pour le Si exposés dans [1144, 1145] ne fournissent qu'une description qualitative de ses proprié-

tés, bien que dans le cas du Ge, traité dans ces mêmes publications, on a obtenu des données suffisamment précises sur sa structure de bandes. Dans [1146] on a exposé les données expérimentales et les résultats de calculs théoriques et on en a déduit la structure de bande de Ge et de Si, qui est celle qui a été adoptée dans tous les ouvrages de physique et d'électronique des semiconducteurs. Le grand nombre de données accumulées au cours de nombreuses études théoriques et expérimentales de la structure de bandes de Ge et de Si a permis de conclure que les surfaces d'égale énergie de la bande c se présentent sous la forme d'éllipsoïdes de révolution :

$$\mathscr{E}(\vec{k}) = \frac{h^2}{2}\left[\frac{k_x^2 + k_y^2}{m_\perp^*} + \frac{k_z^2}{m_\parallel^*}\right] \quad (I.165)$$

dont les axes de symétrie sont orientés le long des axes ⟨111⟩ (Ge) et des axes ⟨100⟩ (Si).

Dans les bandes v de Ge et de Si le maximum d'énergie se situe au centre de la zone de Brillouin au point $k = 0$. Or comme ce point correspond à un état doublement dégénéré on écrira :

$$\mathscr{E}_{1,2}(\vec{k}) = -\frac{h^2}{2m_0}[Ak^2 \pm \sqrt{B^2k^4 + C^2(k_x^2k_y^2 + k_x^2k_z^2 + k_y^2k_z^2)}], \quad (I.166)$$

où A, B et C sont des constantes ; le signe « + » correspond au spectre des trous lourds et le signe « — » à celui des trous légers. En transcrivant l'équation (I.166) en coordonnées sphériques et en prenant la valeur moyenne par rapport aux angles, il vient :

$$\mathscr{E}_{1,2}(\vec{k}) = -\frac{h^2k^2}{2m_0}\left[A \pm \sqrt{B^2 + \frac{C^2}{5}}\right], \quad (I.167)$$

que l'on écrira encore

$$\mathscr{E}_1(\vec{k}) \cong -\frac{h^2k}{2m_1^*}; \quad \mathscr{E}_2(\vec{k}) \cong -\frac{h^2k^2}{2m_2^*}, \quad (I.168)$$

ou $m^*_{1,2}$ représentent les masses effectives scalaires des trous légers et des trous lourds définies par la relation:

$$m^*_{1,2} = \frac{m_0}{A \pm \sqrt{B^2 + \frac{C^2}{5}}}. \qquad \text{(I.169)}$$

La troisième branche de la bande v provenant du couplage spin-orbite est caractérisée par une loi de dispersion isotrope et quadratique:

$$\mathscr{E}_3(\vec{k}) = -\Delta - \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*_3}, \qquad \text{(I.170)}$$

où Δ est l'intervalle d'énergie séparant la branche v_3 des branches $v_{1,2}$ au point $k = 0$ ($\Delta = 0{,}28$ eV pour Ge et 0,035 eV pour Si).

Le bien-fondé des calculs théoriques de la structure de bandes de Ge et de Si a été confirmé d'une façon particulièrement évidente dans les mesures de la résonance de cyclotron, qui ont fourni les principaux paramètres du spectre de bandes de Ge et de Si, consignés dans le tableau I.24. Les valeurs des masses effectives peuvent être déduites de la mesure de grandeurs telles que la susceptibilité magnétique, la chaleur spécifique due aux porteurs de charge libres, la conductibilité et la constante diélectrique aux hautes fréquences, l'effet Faraday, etc. Selon la nature de l'effet physique étudié, s'y manifestent différentes combinaisons de $m_\parallel$ et $m_\perp$ ou de m_1, m_2, m_3 et il est indispensable d'en tenir compte lors de l'analyse des données expérimentales.

Les impuretés, les défauts de réseau, se comportant comme des centres donneurs ou accepteurs et se trouvant répartis ou dans la masse ou à la surface du cristal, donnent lieu à la formation de niveaux d'énergie localisés dans la bande interdite. Les différents procédés pouvant être utilisés pour établir les fonctions d'onde de l'état fondamental des centres donneurs sont exposés dans une

Semi-conducteur	type n $\frac{m^*_{\parallel}}{m_0}$	$\frac{m_{\perp}}{m_0}$	$K=\frac{m^*_{\parallel}}{m^*_{\perp}}$	type p $\frac{m^*_1}{m^*_0}$	$\frac{m^*_2}{m_0}$	$\frac{m^*_1}{m^*_2}$
Ge	1,58 1,58 1,58	0,08 0,082 0,0814	19,3 19,3 19,4	0,33 0,34	0,042 0,042	7,9 8,1
Si	0,98 0,97 0,91	0,19 0,19 0,191	5,15 5,1 4,77	0,49 0,52 —	0,16 0,16 —	3,1 3,25 —

mise au point exhaustive [1148] et dans les publications auxquelles elle se réfère.

Lorsqu'un cristal absorbe des photons d'une énergie $\geqslant\Delta\mathscr{E}$ des paires électron-trou y apparaissent. Dans certaines conditions l'interaction d'un électron et d'un trou peut conduire à la formation d'états liés électriquement neutres que l'on appelle des excitons. L'énergie de photons requise pour assurer la formation d'excitons est plus petite que la largeur de bande interdite $\Delta\mathscr{E}$. Un exciton se déplaçant à travers le cristal transporte de l'énergie, mais pas de charge électrique. Le spectre énergétique des excitons présente également une structure de bandes. Ces quasi-particules possèdent un spin entier et se conforment à la statistique de Bose-Einstein (ce sont donc des bosons). Les principales propriétés des excitons se laissent décrire dans le cadre de deux modèles théoriques. Selon le premier modèle l'exciton est considéré comme un état excité se déplaçant à travers le cristal

de bandes de Ge et Si de types *n* et *p*

type *p*					
m_3^*	*A*	*B*	*C*	Références	Année de publication
0,077	13,1	8,3	12,5	[1147]	1960
—	13,0	8,9	10,3	[28]	1955
				[29]	1971
0,245	4,0	1,1	4,1	[1147]	1960
—	4,1	1,6	3,3	[28]	1955
—	—	—	—	[29]	1971

(exciton de Frenkel [1149]). Les excitons de cette espèce apparaissent généralement dans les cristaux moléculaires, où les forces intramoléculaires sont notablement plus grandes que les forces des liaisons intermoléculaires. Les interactions intermoléculaires peuvent être considérées alors comme de faibles perturbations de l'état des molécules, donnant lieu à l'apparition d'excitons de l'espèce considérée. Bien que les interactions intermoléculaires ne soient que des perturbations faibles, elles sont suffisantes pour que dans le spectre optique de cristaux, dont la maille élémentaire comporte plusieurs molécules, apparaissent à la place d'une seule raie correspondant à un état excité non dégénéré d'une molécule, plusieurs raies excitoniques, dont la polarisation est déterminée par la symétrie du cristal (c'est l'effet de dédoublement des raies de Davydov [1150, 1151]).

Selon l'autre modèle [1152, 1153] l'exciton se présente comme un complexe d'un électron et d'un trou,

dont l'énergie de liaison est faible et où la distance séparant l'électron et le trou est plus grande que le paramètre du réseau cristallin (exciton de grand rayon). L'énergie d'un tel exciton n'est plus aussi intimement liée aux propriétés des molécules, mais dépend de la structure des bandes *c* et *v* du corps cristallin considéré. Dans ce cas [1154] la position des niveaux d'énergie des excitons par rapport au bord inférieur de la bande de conduction pourra être calculée à l'aide de la formule de Rydberg modifiée comme suit :

$$\mathscr{E}_n = -\mu e^4/2\hbar^2\varkappa^2 n^2, \qquad (I.171)$$

où $\varkappa$ est la perméabilité diélectrique, n le nombre quantique principal ; μ la masse réduite, déterminée par la relation :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_n^*} + \frac{1}{m_p^*}, \qquad (I.172)$$

m_n^* et m_p^* sont les masses effectives des électrons et des trous. Dans le cadre de ce modèle l'exciton est donc un système constitué par un électron et un trou, qui se déplacent ensemble à travers le cristal tout en tournant autour d'un centre de masse commun. Un grand nombre d'études [1155-1159] a été consacré aux propriétés collectives des excitons de grand rayon. En règle générale on accorde une attention particulière aux propriétés déterminées par ce que les excitons sont des bosons et peuvent donc manifester le phénomène de condensation de Bose ou celui de la superfluidité. Dans [1160] consacré à l'étude des excitons dans le Ge, on a remarqué une autre particularité du gaz excitonique de forte densité, l'apparition d'une conductibilité « métallique » par les états excitoniques. Le brusque accroissement de conductibilité que l'on observe lorsque la concentration de paires électron-trou atteint $\approx 2\text{-}3 \cdot 10^{15}$ cm^{-3} est interprété [1160] par une transition de Mott [1161] dont le système d'excitons est le siège [1162, 1163]. Les excitons dans Ge ont été considérés également dans [1164, 1366-1369]. La nécessi-

té de tenir compte des excitons est souvent essentielle pour l'interprétation de propriétés optiques, photoélectriques, luminescentes et autres de cristaux semiconducteurs. On trouvera des renseignements détaillés sur les excitons dans la monographie de A. Davydov [1165].

En faisant le bilan des acquis des recherches sur la structure de bandes, on peut affirmer que malgré les succès remportés, il n'existe pas encore de théorie permettant de déduire de certains « premiers principes » les principales propriétés des semiconducteurs avec une précision comparable à celle que fournit l'expérience [1166, 1167].

A ce jour on dispose de méthodes théoriques permettant de traiter par le calcul certains modèles adéquats. Ce sont notamment :

1) la méthode $\vec{k}\vec{p}$ qui est fondée sur la théorie des perturbations des bandes d'énergie des électrons [28, 1168] ;

2) le procédé d'interpolation de Slater-Koster appliqué aux bandes d'énergie [1169];

3) le modèle des constantes de force de Born-Karmen développé pour décrire les vibrations du réseau cristallin [1170] ;

4) la théorie du potentiel de déformation appliquée au calcul des interactions électrons-phonons [1171] ;

5) la méthode des pseudo-potentiels [1172, 1173] qui s'est avérée extrêmement utile pour l'interprétation des données expérimentales ;

6) la méthode du développement en séries de Fourier des lois de dispersion pour les semiconducteurs [1167] donne de bons résultats pour le calcul de paramètres, dont les valeurs dépendent des bandes d'énergie quelle que soit la valeur de $\vec{k}$ (par exemple la constante diélectrique HF) ;

7) la théorie des états « polarons » apparaissant du fait de la polarisation d'un réseau ionique par les électrons de conductibilité [1175-1198] ;

8) la théorie de la conductibilité par les bandes d'impureté [1199-1213], etc.

On trouvera un exposé des principes fondamentaux de la théorie moderne des corps solides dans les monographies [614] et [612]. Les limites du domaine d'application de la théorie de bandes des corps solides sont précisées dans [1214-1217].

I.10. La statistique des électrons dégénérés et non dégénérés dans les semiconducteurs

La statistique quantique se fonde sur les idées générales suivantes [75, 1218, 1219]:

1) les électrons du système considéré sont indiscernables les uns des autres;

2) toute modification de l'état d'un électron est déterminé par la variation d'au moins un des nombres quantiques le caractérisant;

3) lorsqu'on considère un système d'électrons, on ne peut trouver dans chacun des états quantiques existants plus d'un électron dont l'orientation du spin est fixée;

4) le spin de l'électron ne peut avoir que deux orientations mutuellement opposées.

Pour caractériser l'état d'un électron nous utiliserons trois coordonnées (q_1, q_2, q_3) et trois impulsions (p_1, p_2, p_3). Traçons dans l'espace des impulsions une surface caractérisant tous les états correspondant à une énergie $\mathscr{E}$. Dans le cas d'électrons libres cette surface aurait la forme d'une sphère de rayon P et l'énergie

$$\mathscr{E}=\frac{P^2}{2m_0},$$

où m_0 est la masse de l'électron libre; $P^2 = p_1^2 + p_2^2 + p_3^2 = 2m_0E$; $dP = \frac{1}{2}\sqrt{2m_0}\mathscr{E}^{-\frac{1}{2}}d\mathscr{E}$. Subdivisons l'espace de phase en cellules $\int dp_1dp_2dp_3\cdot dq_1dq_2dq_3$

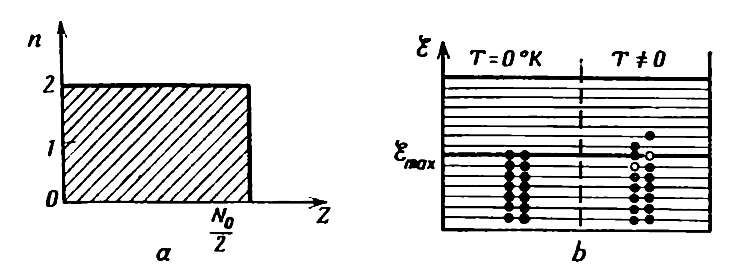


Fig. I.50

de volume égal à h^3 (puisque $\Delta p \cdot \Delta q \approx h$). Le nombre total de ces cellules de l'espace de phase correspond au nombre d'états quantiques distincts pouvant être réalisés. Intégrons par rapport aux coordonnées et dénombrons les états contenus dans un volume $V = 1$ cm³ et dont l'énergie est comprise entre $\mathcal{E}$, $\mathcal{E} + d\mathcal{E}$. Dans l'espace des impulsions cela correspondrait à une couche sphérique de rayon P, d'épaisseur dP et de volume $4\pi P^2\,dP$. En divisant ce volume par le volume de la cellule élémentaire, on obtient le nombre de cellules de l'espace de phase et donc le nombre d'états distincts:

$$dz(\mathcal{E}) = \frac{2\pi (2m_0)^{3/2} \mathcal{E}^{1/2}\, d\mathcal{E}}{h^3}. \tag{I.173}$$

L'objet principal de la physique statistique consiste à déterminer la répartition de particules parmi les états disponibles la plus probable. Considérons d'abord la répartition des électrons d'un métal à $T = 0$ K parmi les cellules de l'espace de phase. La fig. I.50 représente: *a* — la répartition des électrons d'un métal parmi les cellules de l'espace de phase à $T = 0$ K; *b* — la répartition en énergie des électrons d'un métal à $T = 0$ K (tous les niveaux jusqu'au niveau d'énergie $\mathcal{E}_{max}$ y compris sont occupés par des électrons de spins opposés) ainsi qu'à $T \neq 0$ (la frontière supérieure des énergies $\mathcal{E}_{max}$

n'est alors plus nettement définie). Il est évident que les N_0 électrons contenus par 1 cm^3 de métal cherchant tous à venir occuper les états de plus faibles énergies, occuperont $\frac{N_0}{2}$ cellules dont l'énergie est la plus basse avec $n = 2$, n étant le nombre d'électrons pouvant occuper une cellule. Comme $T = 0$ K toutes les $z = \frac{N_0}{2}$ cellules sont occupées et donc

$$\frac{N_0}{2} = z \int_0^{\mathscr{E}_{max}} dz(\mathscr{E}) = \frac{2\pi(2m)^{3/2}}{h^3} \int_0^{\mathscr{E}_{max}} \mathscr{E}^{1/2} d\mathscr{E},$$

ce qui donne

$$N_0 = \frac{4\pi(2m)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{2}{3} \mathscr{E}_{max}^{3/2} = A \cdot \frac{2}{3} \mathscr{E}_{max}^{3/2}; \qquad \text{(I.174)}$$

$$\mathscr{E}_{max} = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3}{8\pi} \cdot N_0\right)^{2/3}. \qquad \text{(I.175)}$$

Ceci montre que plus la densité de particules ($N_0 = N/V$) est grande et plus leur masse m est faible, plus la valeur de $\mathscr{E}_{max}$ est grande. Les températures critiques, celles auxquelles la dégénérescence commence à s'estomper, peuvent être évaluées par la formule:

$$T_{crit} = \frac{\mathscr{E}_{max}}{k} = \frac{h^2}{2mk} \left(\frac{3}{8\pi} \frac{N}{V}\right)^{2/3}. \qquad \text{(I.176)}$$

Pour un métal monovalent, pour lequel $m_0 \approx 9 \cdot 10^{-28}$ $\frac{N}{V} \approx 10^{22}$ cm^{-3}, $T_{crit} \approx 10^4$-10^5 K. Donc à $T = 300$ K le gaz d'électrons dans un métal est complètement dégénéré. L'énergie complète des électrons se trouvant à l'état dégénéré à $T = 0$ K sera:

$$\mathscr{E}_0 = \int_0^{\mathscr{E}_{max}} \mathscr{E}\, dz(\mathscr{E}) = A \int_0^{\mathscr{E}_{max}} \mathscr{E} \cdot \mathscr{E}^{1/2} d\mathscr{E} = \frac{2}{5} A \mathscr{E}_{max}^{5/2}, \qquad \text{(I.177)}$$

où $A = 4\pi (2m)^{3/2}h^3$. On constate que

$$\overline{\mathscr{E}} = \frac{\mathscr{E}_0}{N_0} = \frac{3}{5}\mathscr{E}_{\max}.$$

Dans le cas simple considéré ci-dessus les calculs fournissent le résultat suivant:

$$z(\mathscr{E}) = \frac{4\pi (2m}{h^3}^{3/2} \mathscr{E}^{1/2}. \qquad \text{(I.178)}$$

Si la masse effective est anisotrope:

$$z(\mathscr{E}) = \frac{4\pi}{h^3} 2^{3/2} \sqrt{m_1 m_2 m_3} \cdot \mathscr{E}^{1/2}, \qquad \text{(I.179)}$$

m_1, m_2, m_3 étant les valeurs principales du tenseur de masse effective.

Dans le cas d'un solide cristallin à masse effective anisotrope et à bandes multiellipsoïdales comportant M ellipsoïdes on aura:

$$z(\mathscr{E}) = \frac{4\pi}{h^3} 2^{3/2} \cdot M \cdot \sqrt{m_1 m_2 m_3} \cdot \mathscr{E}^{1/2}. \qquad \text{(I.180)}$$

Les différents cas que nous venons d'envisager peuvent être ramenés à un cas général unique en introduisant la notion de masse effective de densité d'états, que l'on définira par la relation:

$$m_d^* = M^{2/3} \sqrt[3]{m_1 m_2 m_3}. \qquad \text{(I.181)}$$

On pourra écrire alors:

$$z(\mathscr{E}) = \frac{4\pi}{h^3} (2m_d^*)^{3/2} \cdot \mathscr{E}^{1/2}. \qquad \text{(I.182)}$$

Répartition des électrons par énergies

Pour déterminer à $T \neq 0$ la distribution des électrons par énergies on commence par évaluer le nombre de distributions que la statistique quantique saurait admettre et on précise les conditions dans lesquelles ce nombre

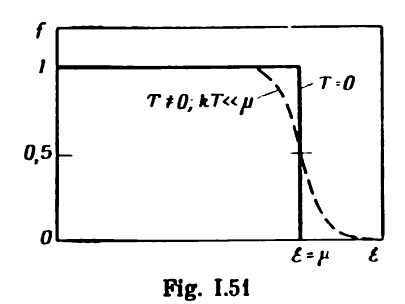


Fig. I.51

devient maximal. Cette distribution sera la distribution d'équilibre. On démontre que lorsque les conditions suivantes sont remplies :

$$n=\sum_{i=1}^{\infty} n_i=\text{const}; \quad \mathscr{E}=\sum_{i=1}^{\infty} n_i\mathscr{E}_i=\text{const} \quad \text{et} \quad dz(\mathscr{E})$$

sont discrets, la probabilité d'occupation d'un niveau d'énergie $\mathscr{E}_i$ est déterminée par la fonction de Fermi-Dirac

$$f_i=\frac{n_i}{z_i}=\frac{1}{e^{\frac{\mathscr{E}_i-\mu}{kT}}+1}, \qquad (I.183)$$

où μ est le niveau du potentiel chimique.

La fig. I.51 représente la fonction de distribution de Fermi-Dirac à $T = 0$ K (ligne en trait plein) et à $T \neq 0$ (courbe en pointillé). Dans ce qui suit on omettra l'indice i puisque f dépend non pas de l'indexation arbitraire des états, mais exclusivement de l'énergie $\mathscr{E}$ de l'état considéré. On écrira donc

$$f=\frac{1}{e^{\frac{\mathscr{E}-\mu}{kT}}+1} \qquad (I.184)$$

On remarquera que lorsque $T = 0$ K, μ représente l'énergie limite $\mathscr{E}_{max}$ qui n'est autre que l'énergie de Fermi.

Lorsque $kT \ll \mu$ la fonction f prend une valeur voisine de celle qu'elle possède à $T = 0$ K. Lorsque $\mathscr{E} = \mu$ on a $f = 1/2$ à toute température différente de zéro. On dira que la répartition est dégénérée lorsque $kT \ll \mu$ et non dégénérée pour $kT \gg \mu$. Dans le cas où $\mathscr{E} \gg \mu$ on peut négliger l'unité devant le premier terme du dénominateur de l'équation (I.184) et la fonction f s'ecrit alors:

$$f \cong e^{-\frac{\mathscr{E}-\mu}{kT}} = e^{\frac{\mu-\mathscr{E}}{kT}} = Ae^{\frac{\mathscr{E}}{kT}}, \qquad (I.185)$$

avec $A = e^{\frac{\mu}{kT}}$; la répartition obéit donc dans ce cas à la statistique classique de Boltzmann. En introduisant la signification $A = e\mu/kT$, on peut mettre la fonction f sous la forme

$$f = \frac{1}{\frac{1}{A} e^{\frac{\mathscr{E}}{kT}} + 1}. \qquad (I.186)$$

On peut constater alors que la condition $A \ll 1$ correspond à la statistique classique et la condition $A \gg 1$ caractérise la dégénérescence. A température constante, on peut par un accroissement convenable de la concentration n d'électrons passer d'un état non dégénéré à un état dégénéré. Cette transition se réalise dans les conditions approximativement déterminées par la relation:

$$T_{\text{dégén}} = \left(\frac{3}{\pi}\right)^{3/2} \frac{h}{8km} \cdot n_{\text{dégén}}^{2/3} = 4{,}2 \cdot 10^{-11}\, n_{\text{dégén}}^{2/3}. \qquad (I.187)$$

La statistique des électrons dans les semiconducteurs

Le nombre total d'états disponibles dans un semiconducteur est $z \approx 10^{22}$ (par cm^3); le nombre d'éléctrons libres est généralement compris entre 10^{12}-10^{18} cm^{-3}; on en conclut que $f = \frac{n}{z} \ll 1$, donc $f \approx e^{\frac{\mu-\mathscr{E}}{kT}}$. La fig. I.52 représente

le schéma énergétique d'un semiconducteur de type n contenant N_d centres donneurs. En remarquant que le nombre d'électrons possédant une énergie comprise entre les limites $[\mathcal{E}, \mathcal{E} + d\mathcal{E}]$ et $dn = fz(\mathcal{E})\, d\mathcal{E}$, le nombre d'électrons appartenant à la bande de conduction est:

$$n = \frac{2\,(2\pi m_n^* kT)^{3/2}}{h^3}\, e^{\frac{\mu}{kT}}, \qquad \text{(I.188)}$$

où m_n^* est la masse effective des électrons de la bande c. L'équation (I.188) montre que dans ce cas le niveau du potentiel chimique est:

$$\mu = kT \ln \frac{nh^3}{2\,(2\pi m_n kT)^{3/2}}. \qquad \text{(I.189)}$$

En procédant de manière analogue il est facile de montrer que la concentration des trous dans la bande v est:

$$p = \frac{2\,(2\pi m_p kT)^{3/2}}{h^3}\, e^{\frac{\mu'}{kT}}, \qquad \text{(I.190)}$$

où m_p est la masse effective des trous, μ' l'intervalle d'énergie séparant le niveau de potentiel chimique du bord supérieur de la bande v. Puisque $\mu + \mu' = -\Delta\mathcal{E}$

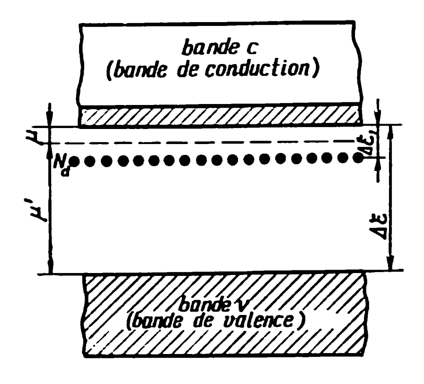


Fig. I.52

(i.e. $\mu' = -\Delta\mathscr{E} - \mu$) l'équation (I.190) peut s'écrire:

$$p = \frac{2(2\pi m_p kT)^{3/2}}{h^3} e^{-\frac{\Delta\mathscr{E}}{kT}} e^{-\frac{\mu}{kT}}. \qquad \text{(I.191)}$$

Le nombre d'électrons occupant les niveaux donneurs sera égal au produit du nombre N_d de ces niveaux par le taux de leur occupation par les électrons, qui dépend de la position en énergie $\Delta\mathscr{E}_d$ de ces niveaux.

Donc, connaissant μ, il est extrêmement facile de calculer le nombre d'électrons se trouvant dans la bande c et sur les niveaux donneurs localisés, ainsi que le nombre de trous dans la bande v. Or pour calculer μ il faut connaître le nombre total d'électrons dans le système considéré, puisque pour calculer μ il faut résoudre l'équation $n_i = z_i f_i$, c'est-à-dire:

$$n = \sum_i n_i = \sum_i \frac{z_i}{e^{\frac{\mathscr{E}-\mu}{kT}} + 1} \approx \int_0^\infty \frac{dz(\mathscr{E})}{e^{\frac{\mathscr{E}-\mu}{kT}} + 1}. \qquad \text{(I.192)}$$

En portant dans (I.192) $dz(\mathscr{E}) \sim \mathscr{E}^{1/2} d\mathscr{E}$ et connaissant le nombre total d'électrons n, on trouve μ. Dans le cas général c'est un problème des plus ardus. Aussi se contente t-on de l'étude de quelques cas particuliers. On démontre par exemple que dans le domaine de la conductibilité intrinsèque ($n = p$) on aura:

$$\mu = -\frac{\Delta\mathscr{E}}{2} + \frac{3}{4} kT \ln \frac{m_p}{m_n}, \qquad \text{(I.193)}$$

qui signifie que le niveau de potentiel chimique passe approximativement par le milieu de la bande interdite. Si nous portons (I.193) dans (I.188) et (I.191) il vient:

$$n = p = \frac{2(2\pi \sqrt{m_n m_p}\, kT)^{3/2}}{h^3} e^{-\frac{\Delta\mathscr{E}}{2kT}}. \qquad \text{(I.194)}$$

Dans le cas d'une conductibilité extrinsèque déterminée par des donneurs d'une énergie d'ionisation $\Delta\mathscr{E}_1$

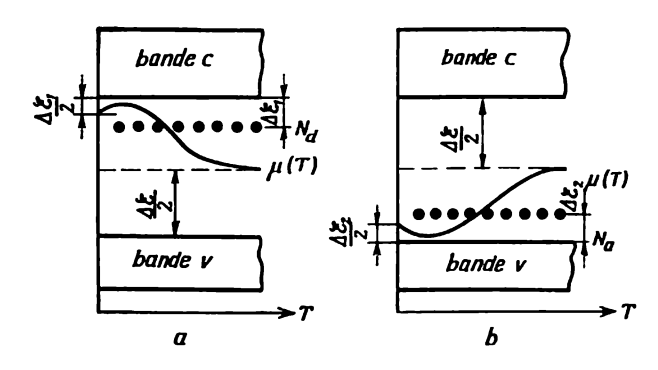


Fig. I.53

évaluée par rapport au bord inférieur de la bande *c* (fig. I.52) le calcul fournit le résultat suivant:

$$\mu = -\Delta\mathscr{E}_1 + kT \ln \frac{1}{2}\left[\sqrt{1+\frac{2e^{\frac{\Delta\mathscr{E}_1}{kT}} N_d h^3}{(2\pi m_n kT)^{3/2}}} - 1\right]. \tag{I.195}$$

L'équation (I.195) est bien trop compliquée pour qu'on puisse en donner une interprétation directe. Aussi convient-il de considérer les valeurs limites que prend cette équation dans divers intervalles de températures:

a. Dans le domaine des basses températures où

$$e^{\frac{\Delta\mathscr{E}_1}{kT}} \gg \frac{2(2\pi m_n kT)^{3/2}}{N_d h^3},$$

$$\mu \approx -\frac{\Delta\mathscr{E}_1}{2} + kT \ln \left[\frac{N_d h^3}{2(2\pi m_n kT)^{3/2}}\right]^{1/2}. \tag{I.196}$$

L'examen de l'expression (I.196) montre aussitôt que la dépendance $\mu(T)$ dans les semiconducteurs de type *n* et de type *p* présente une allure analogue à celle des courbes idéalisées représentées fig. I.53, *a* et *b*. Portant (I.196)

dans (I.188) il vient:

$$n = \frac{2(2\pi m_n kT)^{3/2}}{h^3} e^{\frac{\mu}{kT}} = \sqrt{2N_d}\, \frac{(2\pi m_n kT)^{3/4}}{h^{3/2}} e^{-\frac{\Delta\mathscr{E}_1}{2kT}}. \tag{I.197}$$

b. Dans le domaine des températures élevées, où

$$e^{\frac{\Delta\mathscr{E}_1}{kT}} \ll \frac{2(2\pi m_n kT)^{3/2}}{N_d h^3},$$

et où la conductibilité intrinsèque n'est toujours pas importante, on a:

$$\mu = kT \ln \frac{N_d h^3}{2(2\pi m_n kT)^{3/2}}. \tag{I.198}$$

Portant (I.198) dans (I.188) nous obtenons:

$$n = \frac{2(2\pi m_n kT)^{3/2}}{h^3} e^{\frac{\mu}{kT}} = N_d, \tag{I.199}$$

ce qui montre que dans le cadre des approximations adoptées tous les électrons se trouvent dans la bande c, ce qui correspond au domaine de l'épuisement des centres donneurs.

En reprenant le même raisonnement pour un semiconducteur dopé par des accepteurs (type p), on établit aisément les expressions correspondantes de μ':

a. Dans le domaine des basses températures:

$$\mu' \cong \frac{\Delta\mathscr{E}_2}{2} - kT \ln \left[\frac{N_a h^3}{2(2\pi m_p kT)^{3/2}} \right], \tag{I.200}$$

la variation thermique $\mu'(T)$ présentant l'allure de la courbe représentée fig. I.53, *b*. La concentration des trous s'exprime par:

$$p = \frac{2(2\pi m_p kT)^{3/2}}{h^3} e^{\frac{\mu'}{kT}} = \sqrt{2N_a}\, \frac{(2\pi m_p kT)^{3/4}}{h^{3/2}} e^{-\frac{\Delta\mathscr{E}_2}{2kT}}. \tag{I.201}$$

b. Aux hautes températures on a:

$$\mu' \cong kT \ln \frac{N_a h^3}{2(2\pi m_p kT)^{3/2}}; \qquad (I.202)$$

$$p = \frac{2(2\pi m_p kT)^{3/2}}{h^3} e^{\frac{\mu'}{kT}} = N_a. \qquad (I.203)$$

Si la teneur du cristal en impureté est petite et la température suffisamment haute, c'est la génération thermique de paires électron-trou qui prédomine et la conductibilité sera intrinsèque, conformément à la condition:

$$n = p. \qquad (I.204)$$

En remplaçant n par l'expression (I.188) et p par (I.191), l'équation (I.204) s'écrit:

$$\mu = -\frac{\Delta \mathscr{E}}{2} + \frac{3}{4} kT \ln \frac{m_p}{m_n}, \qquad (I.205)$$

$$n = p = n_i = \frac{2(2\pi \sqrt{m_n m_p}\, kT)^{3/2}}{h^3} e^{-\frac{\Delta \mathscr{E}}{2kT}}. \qquad (I.206)$$

On peut établir aisément qu'à une température donnée T = const le produit des concentrations des électrons et des trous est une quantité constante, dont la valeur ne dépend ni de la concentration des impuretés, ni de la position du niveau de Fermi, n'étant fonction que de T, conformément à l'égalité $n \cdot p = n_i^2$ = const.

Nous avons déjà noté ci-dessus que dans un métal, même à $T = 0$, la valeur moyenne de l'énergie des électrons $\overline{\mathscr{E}} = \frac{\mathscr{E}_0}{N_0} = \frac{3}{5} \mathscr{E}_{max} \neq 0$. Il serait facile de démontrer qu'à la différence des métaux, on doit avoir dans tout semiconducteur:

$$\overline{\mathscr{E}} = \frac{\int\limits_0^\infty \mathscr{E} fz(\mathscr{E})\, d\mathscr{E}}{\int\limits_0^\infty fz(\mathscr{E})\, d\mathscr{E}} = \frac{3}{2} \mathscr{E}, \qquad (I.207)$$

la capacité thermique du gaz électronique dans un semi-conducteur étant égale à :

$$C=\frac{d\overline{\mathscr{E}}}{dT}=\frac{3}{2}k, \qquad (I.208)$$

résultat parfaitement conforme aux données expérimentales [684].

Le critère d'applicabilité de la statistique classique est $f \ll 1$. Comme $f=\frac{n}{z}$ le degré de dégénérescence dépend non seulement de n, mais aussi de la densité d'états z. Même pour les matériaux pour lesquels $m_n \approx m_p$, une haute température T et une faible largeur de bande interdite font que dans le domaine intrinsèque le niveau de potentiel chimique n'est séparé des bandes d'énergie permise que d'une distance énergétique de l'ordre de kT ; or, dans cette situation on ne saurait préciser si c'est la statistique de Fermi-Dirac ou celle de Boltzmann qui est valable. Si en outre la différence entre m_n et m_p est grande, du fait de l'existence d'un deuxième terme dans le second membre de l'équation (I.205) le niveau de potentiel chimique peut, la température croissant, venir se placer dans la bande de porteurs plus « légers ». Donc, même dans le régime de conductibilité intrinsèque le système peut devenir dégénéré. Dans le cas le plus général on écrira :

$$n=\int_0^\infty fz(\mathscr{E})\,d\mathscr{E} \approx \frac{4\pi(2m_d)^{3/2}}{h^3}\int_0^\infty \frac{\mathscr{E}^{1/2}\,d\mathscr{E}}{e^{\frac{\mathscr{E}-\mu}{kT}}+1}. \qquad (I.209)$$

En multipliant et en divisant le second membre de (I.209) par $(kT)^{3/2}$, nous obtenons tous calculs faits :

$$n=\frac{4\pi}{h^3}(2m_dkT)^{3/2}F_{1/2}(\mu^*), \qquad (I.210)$$

où $F_{1/2}(\mu^*) = \int_0^\infty \frac{x^{1/2}dx}{e^{x-\mu^*}+1}$ est l'intégrale de Fermi; $x = \frac{\mu}{kT}$ et $\mu^* = \frac{\mathscr{E}}{kT}$. Les valeurs des intégrales de Fermi $F_i(\mu^*)$ correspondant à des nombres i entiers et à ces mêmes nombres divisés par 2 ont été tabulées dans [744] et [609]. Dans le cas général on peut écrire:

$$\overline{\mathscr{E}} = \frac{\mathscr{E}}{n} = kT \frac{F_{3/2}(\mu^*)}{F_{1/2}(\mu^*)}. \qquad \text{(I.211)}$$

Lorsque le système est complètement dégénéré (par exemple le métal à $T = 0$ K) on trouve $\overline{\mathscr{E}} = \frac{3}{5}\mu_0 = \frac{3}{5}\mathscr{E}_{max}$. Lorsque la dégénérescence est importante sans être complète (le métal à $T \neq 0$, avec $\mu^* \gg 10$), on aura:

$$\overline{\mathscr{E}} = \frac{3}{5}\mu_0\left[1 + \frac{5}{12}\pi^2\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2\right]. \qquad \text{(I.212)}$$

Dans les cas intermédiaires ($-2 < \mu^* < +10$) on utilisera l'expression générale (I.211).

On trouvera dans la monographie de Blackmore [1220] un exposé détaillé de la statistique des électrons dans les semiconducteurs.

I.11. Notions essentielles de la théorie des effets de transport

On entend par effets de transport ou effets cinétiques les différents phénomènes déterminés par une circulation de porteurs de charges électriques dans un milieu cristallin. L'intérêt que présente l'étude des effets de transport tient à ce qu'elle seule permet de préciser les mécanismes des différentes interactions se manifestant dans le système et de mettre en évidence des propriétés qui ne se manifestent pas lorsque le même système électron-phonon

se trouve à l'état d'équilibre. La majorité des applications pratiques des semiconducteurs présentant le plus d'intérêt sont directement déterminées par les effets de transport se manifestant lorsque le cristal est soumis à l'action de forces extérieures telles que champs électrique ou magnétique appliqués, champ résultant d'un gradient de température, etc.

Cet important problème a donné lieu au cours de ces dernières années à la publication non seulement d'importantes mises au point [1221, 1231], mais aussi de monographies [612, 614, 744, 1232]. Aussi pouvons-nous laisser de côté nombre d'aspects concrets, même fort importants de ce problème, et ne considérer que les principes généraux qui interviennent dans l'étude des effets de transport, que nous illustrerons par quelques exemples de solution de problèmes particuliers.

Les effets thermoélectriques (de Seebeck, de Peltier, de Thomson) se manifestent dans des cristaux semiconducteurs auxquels on impose un gradient de température ∇T ou un ∇T et un champ électrique extérieur E.

Les effets galvanomagnétiques et thermomagnétiques se manifestent dans un corps conducteur traversé par un courant électrique ou par un flux de chaleur lorsqu'il est placé dans un champ magnétique.

Le nombre total d'effets distincts pouvant se manifester lorsqu'on met en jeu j, w et H, est fort important, aussi nous nous bornerons ici à donner les résultats concernant certains effets seulement.

Tous ces effets peuvent être définis en considérant les lois de conductibilités électrique et thermique prises sous leurs formes généralisées [1233]:

$$\left.\begin{aligned} j_i &= \sigma_{ik} E_k - \beta_{ik} \nabla_k T; \\ w_i &= \gamma_{ik} E_k - \chi_{ik} \nabla_k T, \end{aligned}\right\} \qquad \text{(I.213)}$$

avec $E_k = -\nabla_k \varphi$; $w_i = w_i^* - \varphi j_i$; $\varphi = \varphi_0 - \frac{\mu}{e}$ est le potentiel électrochimique; φ_0 le potentiel électrostatique; μ le

potentiel chimique et w_i^* la composante de la densité du flux global d'énergie, transportée par les électrons de conduction ; w_i la densité de flux d'énergie cinétique ou thermique transportée par les électrons.

Tous les coefficients figurant dans les seconds membres du système d'équations (I.213) dépendent de H et satisfont aux relations de symétrie suivantes [1234] :

$$\left.\begin{aligned} \sigma_{ik}(\vec{H}) &= \sigma_{ki}(-\vec{H}); \\ \chi_{ik}(\vec{H}) &= \chi_{ki}(-\vec{H}); \\ \gamma_{ik}(\vec{H}) &= T\beta_{ki}(-\vec{H}). \end{aligned}\right\} \qquad (I.214)$$

La transcription des lois généralisées de conductibilités électrique et thermique sous la forme du système d'équations (I.213) présente l'avantage de permettre la détermination des coefficients qui y figurent par résolution de l'équation cinétique. Cependant pour faciliter la comparaison des résultats avec les données expérimentales, ainsi que pour établir les rapports existants entre les différents effets de transport, il est commode d'exprimer $\vec{E}$ et $\vec{W}$ en termes de $\vec{j}$ et de ∇T, ce qui conduit à transcrire le système d'équations sous la forme :

$$\left.\begin{aligned} E_i &= \hat{\rho}_{ik} j_k + \hat{\alpha}_{ik}\nabla_k T; \\ w_i &= \hat{P}_{ik} j_k - \hat{\lambda}_{ik}\nabla_k T, \end{aligned}\right\} \qquad (I.215)$$

où $\hat{\rho}$, $\hat{\alpha}$, $\hat{P}$ et $\hat{\lambda}$ sont les tenseurs de résistivité électrique, de la force thermoélectromotrice absolue, d'effet Peltier et de conductivité thermique ; ces tenseurs satisfont aux relations de symétrie suivantes :

$$\left.\begin{aligned} \rho_{ik}(\vec{H}) &= \rho_{ki}(-\vec{H}); \\ \lambda_{ik}(\vec{H}) &= \lambda_{ki}(-\vec{H}); \\ P_{ik}(\vec{H}) &= T\alpha_{ki}(-\vec{H}). \end{aligned}\right\} \qquad (I.216)$$

En remarquant d'une part que tout tenseur peut être décomposé en une composante symétrique et une composante antisymétrique, et d'autre part que dans tout milieu gyrotrope (dont l'anisotropie spécifique n'apparaît que lorsqu'on applique un champ H [1234]), la composante symétrique du tenseur est proportionnelle au tenseur unitaire, soit:

$$L_{ij}^{(s)} = L\delta_{ij}, \qquad \delta_{ij} = \begin{cases} 0 & \text{avec } i \neq j, \\ 1 & \text{avec } i = j, \end{cases}$$

l'équation (I.215) s'écrit pour le cas ou $\vec{H}$ est dirigé le long de l'axe z:

$$\left.\begin{aligned} E_x &= \rho_{11} j_x - \rho_{12} j_y + \alpha_{11} \nabla_x T + \alpha_{12} \nabla_y T; \\ E_y &= \rho_{12} j_x + \rho_{11} j_y - \alpha_{12} \nabla_x T + \alpha_{11} \nabla_y T; \\ E_z &= \rho_{33} j_z + \alpha_{33} \nabla_z T; \\ w_x &= P_{11} j_x + P_{12} j_y - (\lambda_{11} + \lambda_{\text{ph}}) \nabla_x T + \lambda_{12} \nabla_y T; \\ w_y &= -P_{12} j_x + P_{11} j_y - \lambda_{12} \nabla_x T - (\lambda_{11} + \lambda_{\text{ph}}) \nabla_y T; \\ w_z &= P_{33} j_z - (\lambda_{33} + \lambda_{\text{ph}}) \nabla_z T, \end{aligned}\right\} \quad \text{(I.217)}$$

λ_{ph} est la conductibilité thermique de réseau.

En se fixant des conditions bien définies, on peut tirer du système d'équations (I.217) des expressions caractérisant les effets thermoélectriques, galvanomagnétiques et thermomagnétiques, dont une description détaillée est donnée dans la monographie [1232]. D'un point de vue phénoménologique les effets galvano et thermomagnétiques peuvent être considérés comme des effets de conductibilité électrique et thermique dans un milieu gyrotrope.

La théorie phénoménologique ignore les processus se déroulant à l'échelle microscopique dans les cristaux semiconducteurs et ne permet donc pas de calculer les différents coefficients cinétiques déterminant les effets thermoélectriques, galvano et thermomagnétiques.

Pour calculer ces coefficients on appliquera un des procédés suivant : la méthode basée sur l'équation cinétique de Boltzmann [612, 1232, 1235], la méthode consistant à résoudre l'équation de mouvement des porteurs de charge à l'aide d'une fonction pondérée [32, 1236], la méthode des matrices de densité [1237], celle des fonctions de Green et enfin à l'aide d'un appareil mathématique constituant la base de la théorie de diffusion anisotrope [1238-1240] ; ce dernier procédé permet de réduire l'équation cinétique à un système d'équations algébriques linéaires en X_{ln}. X_{ln} désignent les coefficients du développement de la partie perturbée de la fonction de distribution en une série de fonctions sphériques.

Le procédé de calcul le plus simple et donc le plus usité est celui qui utilise l'équation de Boltzmann ; cette méthode se fonde sur ce que dans le cas de processus stationnaires la fonction de distribution $f(\vec{k}, \vec{r})$ ne dépend pas d'une manière explicite du temps et peut varier sous l'effet de champs extérieurs appliqués, de ∇T, ainsi que sous l'effet de la diffusion des électrons par les vibrations du réseau et par les autres imperfections du réseau cristallin.

A l'état stationnaire ces deux actions se compensent mutuellement, ce qui s'exprime par :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{ext}} + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{st}} = 0 \qquad (I.218)$$

d'où l'on tire :

$$\vec{v}\nabla_r f + \vec{F}\nabla_p f = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{st}}, \qquad (I.219)$$

où $\vec{v}$ est la vitesse de déplacement des porteurs de charge ; ∇_r et ∇_p sont les gradients dans l'espace des coordonnées et dans l'espace des quasi-impulsions.

En posant que sous l'effet des forces extérieures la fonction de distribution f ne s'écarte que peu de sa valeur d'équilibre f_0 (i.e. $f - f_0 \ll f_0$), la variation de la fonc-

tion de distribution doit être telle que

$$f - f_0 \equiv f_1(\vec{r}, \vec{p}) = \vec{v}\vec{\chi}(\vec{r}, \vec{p}). \qquad \text{(I.220)}$$

Dans l'approximation du temps de relaxation (qui est valable dans les deux cas suivants: lorsque la variation d'énergie des porteurs de charge lors de collisions est petite et lorsque les processus de diffusion donnent lieu à une distribution aléatoire des vitesses), lorsque sont fixées les conditions extérieures déterminant la forme de $\vec{F}$ (dans le cas où $\vec{E}$ et $\vec{H}$ sont orthogonaux on aura par exemple $F = e\left(\vec{E} + \frac{[\vec{v}\vec{H}]}{c}\right)$ l'équation (I.219) peut s'écrire:

$$\vec{v}\nabla_r f + e\left(\vec{E} + \frac{1}{c}[\vec{v}\vec{H}]\right)\nabla_p f = -\frac{f - f_0}{\tau(p)}. \qquad \text{(I.221)}$$

Portant (I.220) dans (I.221) on détermine $\vec{\chi}$ et donc la fonction hors d'équilibre $f = f_0 + \vec{v}\vec{\chi}$, que l'on utilisera ensuite pour calculer les coefficients cinétiques. Cependant pour effectuer ces calculs, même dans le cas simple d'un semiconducteur caractérisé par une surface d'égale énergie sphérique on doit connaître non seulement la loi de dispersion (c.-à-d. la relation entre le vecteur d'onde $\vec{k}$ et l'énergie $\mathscr{E}$) mais aussi la dépendance explicite du temps de relaxation avec l'énergie ou le module $|\vec{k}|$, autrement dit, ces calculs doivent se rapporter à un modèle concret du cristal à l'étude.

La généralisation de cette méthode au cas de semiconducteurs multivallées, dont les surfaces d'égale énergie sont des ellipsoïdes (par exemple Ge et Si de type n) est exposée dans [1241-1243].

Une nouvelle étape dans le développement de la théorie des effets de transport s'est ouverte lorsqu'on a com-

mencé à tenir compte du caractère tensoriel du temps de relaxation [244, 990] et de l'anisotropie des masses effectives. Cela a permis d'élaborer une théorie capable de donner une description quantitative des effets galvanomagnétiques et d'autres effets de transport se manifestant dans le domaine de la diffusion de réseau, bien que le domaine de la diffusion mixte et de la diffusion par les impuretés ne rentrent pas dans le cadre de cette théorie. Cette théorie reste malheureusement inapplicable pour les intensités moyennes du champ magnétique $\left(\frac{uH}{c} \approx 1\right)$. Cet intervalle d'intensités du champ magnétique est non seulement le plus important pour les applications pratiques, mais présente également le plus d'intérêt sur le plan scientifique.

La théorie de la diffusion anisotrope développée dans [1238-1240] décrit d'une manière quantitative les effets galvanomagnétiques et autres effets de transport dans les semiconducteurs multiellipsoïdaux soumis à des champs H quelconques, mais ne provoquant pas d'effets quantiques, dans le cas de processus de diffusion par les vibrations de réseau, de processus mixtes et même de processus de diffusion par les impuretés, à condition que le critère de l'approximation de Born reste valable.

Toute étude théorique des effets de transport dans un cristal semiconducteur comporte trois étapes principales:

1) la résolution de l'équation cinétique;

2) le calcul des temps de relaxation τ correspondant aux différents mécanismes de diffusion et détermination de la dépendance $\tau(\mathcal{E})$ ou $\tau(\vec{k})$.;

3) le calcul de la densité de courant et du flux d'énergie, ce qui équivaut au calcul des coefficients cinétiques que l'on détermine expérimentalement.

Ci-dessus nous avons passé en revue les procédés utilisés pour résoudre l'équation cinétique.

Calcul des temps de relaxation et des mobilités dans le cas de différents mécanismes de diffusion des porteurs de charge

Diffusion par les vibrations acoustiques de réseau

Le tenseur temps de relaxation se présente selon [1239, 1097] sous la forme

$$\tau_{\parallel} = \frac{\tau_0}{S_0}, \qquad \tau_{\perp} = \frac{\tau_0}{S_1}, \tag{I.222}$$

où

$$\tau_0 = \frac{\pi c'_{11} \hbar^4}{kT \Xi_d^2 \sqrt{2 m_{\perp}^2 m_{\parallel} \varepsilon}}; \tag{I.223}$$

$$\left.\begin{aligned} S_0 &= \begin{cases} 1 + 1{,}88 \frac{\Xi_u}{\Xi_d} + 1{,}03 \left(\frac{\Xi_u}{\Xi_d}\right)^2 & \text{pour Ge;} \\ 1 + 1{,}66 \frac{\Xi_u}{\Xi_d} + 1{,}04 \left(\frac{\Xi_u}{\Xi_d}\right)^2 & \text{pour Si;} \end{cases} \\ S_1 &= \begin{cases} 1 + 1{,}24 \frac{\Xi_u}{\Xi_d} + 0{,}870 \left(\frac{\Xi_u}{\Xi_d}\right)^2 & \text{pour Ge;} \\ 1 + 0{,}836 \frac{\Xi_u}{\Xi_d} + 0{,}712 \left(\frac{\Xi_u}{\Xi_d}\right)^2 & \text{pour Si;} \end{cases} \end{aligned}\right\} \tag{I.224}$$

$$c'_{11} = \begin{cases} 1{,}592 \cdot 10^{12}\ \text{dyn/cm}^2 & \text{pour Ge;} \\ 1{,}927 \cdot 10^{12}\ \text{dyn/cm}^2 & \text{pour Si.} \end{cases} \tag{I.225}$$

Ces constantes jouant le rôle de constantes élastiques ont été calculées dans [1244] par application de la formule

$$c'_{11} = \frac{1}{3} \left[2c_{44} + c_{11} + 2(c_{11} - c_{44}) \sqrt{1 + \frac{3}{5} \frac{c^* (c_{11} + c_{12})}{(c_{11} - c_{44})^2}} \right],$$

où c_{11}, c_{12} et c_{44} sont les constantes élastiques [1118]; c^* représente la combinaison:

$$c^* = c_{12} - c_{11} + 2c_{44} \neq 0.$$

La mobilité des électrons correspondant à une diffusion par les vibrations acoustiques se laisse calculer par la formule:

$$u = \frac{e}{3m_{\parallel}} \left(\langle \tau_{\parallel} \rangle + 2 \frac{m_{\parallel}}{m_{\perp}} \langle \tau_{\perp} \rangle \right). \tag{I.226}$$

En portant dans (I.226) les valeurs numériques de $\Xi_u = 16{,}5$ eV, $\Xi_d = -6{,}25$ eV et des autres constantes caractérisant le Ge, on a obtenu dans [1097] la formule suivante :

$$u = \frac{2{,}87 \cdot 10^7}{T^{3/2}}, \ \mathrm{cm^2/(V \cdot s)}. \qquad (I.227)$$

Pour n-Si, avec les valeurs $\Xi_u = -6{,}07$ eV et $\Xi_d = -4{,}56$ eV on trouve

$$u = \frac{1{,}82 \cdot 10^7}{T^{3/2}}, \ \mathrm{cm^2/(V \cdot s)}. \qquad (I.228)$$

Diffusion par les ions d'impuretés

En tenant compte de la probabilité de transitions du type défini par

$$W_{kk'} = \frac{C}{\left[\left(\cos^2 \vartheta + \frac{m_1}{m_3} \sin^2 \vartheta\right) \sin^2 \theta + \gamma^2\right]^2} \qquad (I.229)$$

où C est une constante ; $\gamma = \frac{\lambda}{r_0}$; λ la longueur de l'onde de Broglie de l'électron diffusé ; r_0 le rayon de la région où s'exerce le champ produit par l'ion et au-delà duquel ce champ est écranté, θ l'angle de diffusion, c.-à-d. l'angle que forment entre eux $\vec{k}$ et $\vec{k}'$ et que l'on définit par la relation $\cos \theta = \cos \vartheta \cos \vartheta' + \sin \vartheta \sin \vartheta' . \cos (\varphi - \varphi)'$, qui est le tenseur temps de relaxation dans l'approximation linéaire de la théorie de diffusion anisotrope [1245, 1246] s'exprime par les relations :

$$\left.\begin{aligned} \tau_\parallel &= \frac{1}{2C}\left[f(\beta, \gamma) - \frac{\beta}{1+\beta^2} \ln \frac{1+\gamma^2}{\gamma^2}\right]^{-1}; \\ \tau_\perp &= \frac{1}{C(\beta^2-1)}\left[f(\beta, \gamma) - \frac{2\beta\chi'}{\rho(\beta^2-1)} \frac{\beta}{\beta^2+1} \ln \frac{1+\gamma^2}{\gamma^2}\right]^{-1}; \end{aligned}\right\} \qquad (I.230)$$

avec

$$f(\beta, \gamma) = \left(\frac{\pi}{2} - \chi\right) \ln \frac{\beta\rho + 1}{\beta\rho - 1} + \left(2a + \frac{\pi}{2}\right) \ln 2 +$$

$$+ L(\chi + a) + L\left(\frac{\pi}{2} - 2a\right) - L(\chi - a) + 2h(a);$$

$$a = \operatorname{arctg} \beta, \quad \rho = \frac{\sqrt{1 + \gamma^2(1 + \beta^2)}}{\beta}; \quad \chi = \operatorname{arctg} \rho;$$

$$\chi' = \operatorname{arctg} \frac{1}{\rho}; \quad \beta = \frac{m_3 - m_1}{m_1}; \quad \gamma^2 = \frac{\hbar^2}{8r_0^2 m_3 E};$$

$$C = \frac{3\pi N e^4 \sqrt{2m_3}}{8\beta^3 m_1 \varkappa^2 E^{3/2}}$$

où $\varkappa$ est la constante diélectrique, N la concentration d'ions d'impureté.

S'il n'y a pas de dégénérescence le paramètre $\gamma \equiv \frac{\lambda}{r_0} \ll \ll 1$ et les formules (I.230), après un développement en termes de γ^2 [1238-1240], se simplifient notablement. La diffusion par les ions est anisotrope; lorsque c'est l'unique mécanisme de diffusion et qu'il n'y a pas de dégénérescence, l'anisotropie dans n-Ge est $K_\tau = \frac{\tau_\parallel}{\tau_\perp} \approx 12$, tandis que dans les conditions d'une forte dégénérescence $K_\tau \approx 4$; ce dernier résultat est dû à ce qu'il se produit une interférence des processus de diffusion par plusieurs centres, puisque dans les conditions d'une forte dégénérescence $\gamma > 1$ et donc $\lambda > r_0$.

Si la masse effective est isotrope ($m_1 = m_2 = m_3 = m^*$) le tenseur τ caractérisant la diffusion par les ions d'impureté se réduit à un scalaire.

Dans la gamme de températures et de concentrations d'impuretés où la dégénérescence n'est pas encore notable, les valeurs de $\tau_\parallel$ et $\tau_\perp$ calculées par application des formules (I.230) sont en accord quantitatif avec les données expérimentales, notamment avec celles de l'étude de la dépendance de la température et la concentration de la mobilité [1097] du paramètre d'anisotropie [1097, 1247]

et d'autres effets de transport, décrits dans les paragraphes suivants et dans [1248-1251].

Dans les conditions d'une diffusion des porteurs par les impuretés ionisées

$$u = \frac{e\tau_0(kT)}{m^*} F_2, \qquad (I.231)$$

avec

$$\tau_0(kT) = \sqrt{\frac{2}{m_\parallel}} \frac{\chi^2 \mathscr{E}^{3/2} m_\perp}{\pi N e^4} = \sqrt{\frac{2}{m_\parallel}} \frac{\chi^2 (kT)^{3/2} m_\perp}{\pi N e^4};$$

$$F_2 = \frac{1}{3(kT)^{3/2}} \left(\frac{m_\perp}{m_\parallel}\right)^{3/2} \left[\left\langle \frac{\mathscr{E}^{3/2}}{F_0} \right\rangle + 2 \frac{m_\parallel}{m_\perp} \left\langle \frac{\mathscr{E}^{3/2}}{F_1} \right\rangle\right].$$

En procédant au calcul des valeurs moyennes à l'aide de l'expression

$$\langle \varphi \rangle = \frac{4}{3\sqrt{\pi}(kT)^{3/2}} \int_0^\infty e^{-\frac{\mathscr{E}}{kT}} \mathscr{E}^{3/2} \varphi(\mathscr{E}) d\mathscr{E};$$

on trouve

$$m^* = \sqrt[3]{m_\parallel m_\perp^2},$$

le calcul de F_0 et F_1 est présenté dans [1097].

La comparaison des valeurs de la mobilité calculées à l'aide de ces formules avec celles que fournit la formule de Brooks-Herring [1252] est également présentée dans [1097].

L'application de la théorie de la diffusion anisotrope au calcul de la mobilité des porteurs dans des cristaux fortement dopés ne conduit qu'à un accord qualitatif avec les données expérimentales [1245, 1246]; les valeurs théoriques de u étaient 3 à 4 fois plus grandes que les valeurs expérimentales. Selon [1253] la cause du désaccord entre théorie et expérience pourrait être attribuée aux microinhomogénéités de répartition des impuretés dans la masse des cristaux résultant de ce que lors de leur croissance à $T \sim 1000$ K un élément de volume $V \sim r_0^3$ pourrait contenir non pas un, mais plusieurs ions d'impureté. En dé-

signant par cluster le groupe de z ions se trouvant dans un volume $V \sim r_0^3$ du cristal, on postule dans [1253] que la probabilité de formation de ces clusters peut être représentée par la formule de Poisson, tandis que la diffusion qu'ils provoquent peut être assimilée à la diffusion par un défaut ponctuel portant une charge ze. En adoptant cette approche on arrive à appliquer les formules de la mobilité établies ci-dessus même à des cristaux fortement dégénérés en y remplaçant toutefois N par $3N$. La contribution de la diffusion des porteurs par les clusters ne commence à se manifester qu'aux concentrations d'impureté où la distance moyenne entre les ions est du même ordre de grandeur ou inférieure au rayon de la région écrantée. En effet ce n'est que dans ce cas qu'un volume $\sim r_0^3$ peut contenir plusieurs ions d'impureté et constituer un cluster portant z charges. Dans ces conditions la longueur d'onde de de Broglie des électrons $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}}$ est plus grande ou du même ordre de grandeur que la distance de séparation des ions, ce qui doit faire apparaître des effets d'interférence dans les processus de diffusion. Dans n-Ge ces conditions se trouvent réalisées lorsque $N \geqslant 10^{18}$ cm^{-3}. Pour $N \geqslant 10^{19}$ cm^{-3} les considérations que nous venons d'énoncer ne sont plus utilisables pour des calculs concrets. Dans les cristaux dégénérés on a étudié d'une façon détaillée la structure de bandes et les processus de recombinaison des porteurs [1336-1342), la conductibilité électrique [1343-1355] ainsi que la dépendance de la mobilité de la température et la concentration [1253, 1356-1365]

Diffusion mixte des porteurs

En désignant les composantes du tenseur temps de relaxation par $\tau_\parallel$ et $\tau_\perp$ on peut écrire :

$$\frac{1}{\tau_\parallel} = \frac{1}{\tau_\parallel^{ph}} + \frac{1}{\tau_\parallel^{i}}; \quad \frac{1}{\tau_\perp} = \frac{1}{\tau_\perp^{ph}} + \frac{1}{\tau_\perp^{i}}, \qquad (I.232)$$

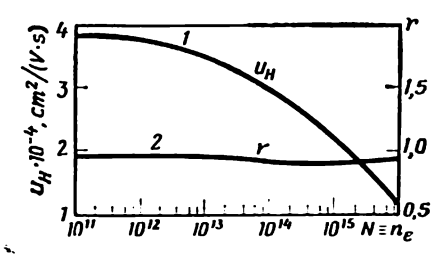


Fig. I.54

τ^{ph} et τ^{i} correspondant l'un à la seule diffusion par les phonons et l'autre à la seule diffusion par les impuretés, se laissent déterminer respectivement par les équations (I.222) et (I.230).

Comme $\tau_{\parallel}^{ph}$ et $\tau_{\perp}^{ph}$ sont peu différents, τ_{ph} sera presque isotrope. D'autre part, comme $\tau_{\parallel}^{i} \gg \tau_{\perp}^{i}$ on pourra négliger l'influence de $\tau_{\parallel}^{i}$ sur la mobilité chaque fois que la température sera suffisamment basse et certaines autres conditions seront remplies. Il en résulte que dans ces conditions, notamment à des températures suffisamment basses, la diffusion par les vibrations de réseau exercera une influence notable sur la mobilité.

Connaissant les temps de relaxation donnés par (I.232), (I.222) et (I.230) on peut calculer la dépendance de la mobilité de Hall u_{Hall} de la concentration à l'aide de la formule :

$$u_{\text{Hall}} = \frac{e}{m_{\perp}} \cdot \frac{2\langle \tau_{\parallel} \tau_{\perp} \rangle + \frac{m_{\parallel}}{m_{\perp}} \langle \tau_{\perp}^{2} \rangle}{\langle \tau_{\parallel} \rangle + 2\frac{m_{\parallel}}{m_{\perp}} \langle \tau_{\perp} \rangle}. \qquad \text{(I.233)}$$

La fig. I.54 représente la variation avec la concentration d'impureté de la mobilité de Hall u_{Hall} (courbe 1) et du facteur de Hall (courbe 2) d'échantillons de n-Ge (à 77 K) [1254].

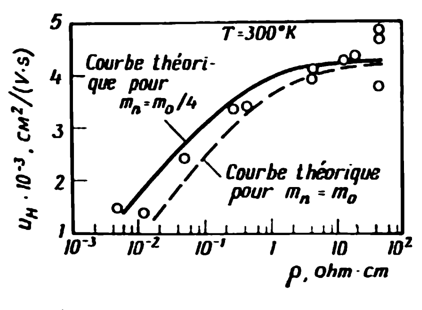


Fig. I.55

Dans [1097] on présente les résultats de calculs relatifs à n-Si et on compare la théorie aux données expérimentales de [1255].

Dans [1256] on établit la comparaison des données expérimentales avec les valeurs théoriques de $u_{\text{Hall}} = f(N)$, calculées à l'aide de la formule de Conwell-Weisskopf [1257] et de la formule de Brooks-Herring [1252]. On y présente également les dépendances théoriques et expérimentales de u_{Hall} avec la résistivité de n-Ge à la température ambiante (fig. I.55) et à 78 K (fig. I.56). La fig. I.57 représente la relation $u_{\text{Hall}} = f(N \equiv n_e)$ à $T \approx 300$ K selon les données de [11].

On sait que dans certaines conditions [1258] le temps de relaxation des électrons de Ge et de Si peut dépendre, en plus de la diffusion par les phonons acoustiques à l'intérieur des ellipsoïdes, de la diffusion intervallées et de la diffusion par les phonons optiques.

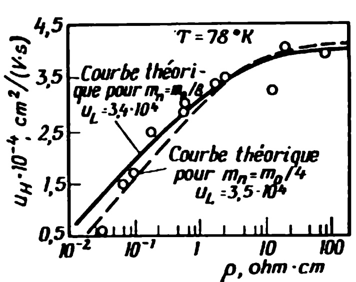


Fig. I.56

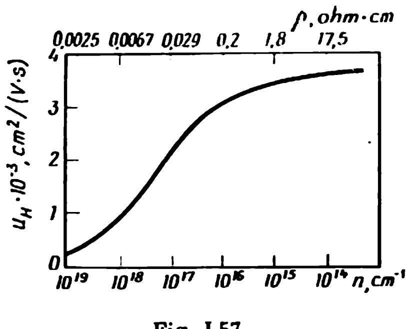


Fig. I.57

La diffusion intervallées s'accompagne de l'absorption ou de l'émission de phonons dont le vecteur d'onde est de l'ordre du vecteur du réseau réciproque. Comme on ne saurait négliger l'énergie de ces phonons devant l'énergie des électrons diffusés, il est évident que ce processus de diffusion ne peut être considéré comme constitué par des collisions élastiques. Comme d'autre part l'énergie de ces phonons est déjà assez grande on devra utiliser non la fonction de distribution généralement applicable aux phonons, mais la fonction de Planck. Lors d'une diffusion intervallées les porteurs acquièrent des vitesses désordonnées et on peut donc, selon [1259], leur faire correspondre un temps de relaxation.

Puisque l'énergie des vibrations optiques de réseau est comparable à l'énergie des électrons de conduction, la diffusion par les phonons optiques est qualitativement semblable à la diffusion intervallées. Dans [1260] on décrit un procédé permettant d'appliquer la méthode de potentiel de déformation à l'étude de la diffusion des porteurs de charge par les phonons optiques de grande longueur d'onde. Ce procédé ne peut être utilisé pour l'analyse de processus de diffusion intervallées.

Dans un certain intervalle de température la diffusion intervallées par les vibrations optiques de réseau peut

entraîner une variation thermique de u_{Hall} plus rapide que celle correspondant à la loi en $T^{-3/2}$. Le rôle que jouent ces mécanismes de diffusion supplémentaires dans la détermination de la loi de variation $u = u(T)$ est analysé également dans [1259], tandis que le relevé des écarts que présentent les courbes expérimentales $u(T)$ par rapport à la loi en $1/T^{3/2}$ a été effectué dans [43, 35, 1261-1264]. L'étude de la mobilité des porteurs dans les conditions d'une diffusion par les impuretés ionisées a été entreprise dans [11, 176, 264, 1256, 1257, 1264-1269]; dans [1256, 1266, 1270, 1271] on a essayé de tenir compte, tout qualitativement d'ailleurs, de processus de diffusion électron-électron et trou-trou. Dans [1272] on a réussi à formuler un principe de résolution de l'équation cinétique permettant de tenir compte de processus de diffusion par les impuretés et par les électrons dans le cas de surfaces d'égale énergie de forme ellipsoïdale.

Diffusion par les impuretés neutres

La diffusion des porteurs par les impuretés neutres est dans une certaine mesure analogue à la diffusion d'électrons libres par des atomes d'hydrogène neutres, à cela près qu'on doit tenir compte de la constante diélectrique du milieu cristallin et remplacer m_0 par la masse effective m^*. Cette approche utilisée dans [1273] a permis d'établir l'expression suivante:

$$\frac{1}{\tau_N} = \frac{20\hbar^3\varkappa}{e^2 m^{*2}} N_N, \qquad \text{(I.234)}$$

où dans le cas de surfaces d'égale énergie ellipsoïdales [943]

$$\frac{1}{m^*} = \frac{m_\parallel^{-1} + 2m_\perp^{-1}}{3\sqrt[3]{m_\parallel m_\perp^2}}; \qquad \text{(I.235)}$$

N_N représente la concentration de centres neutres de diffusion des électrons.

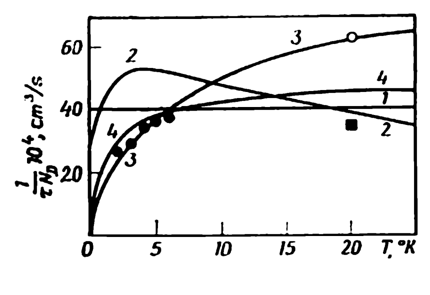


Fig. I.58

Les données expérimentales et théoriques récentes [1096, 1274-1276] montrent qu'aux basses températures ($T < 4$ K pour Ge) le temps de relaxation du processus de diffusion par les impuretés neutres dépend de T, ce qui signifie que la formule (I.234) n'est qu'une approximation grossière qui pratiquement ne saurait être utilisée aux fins pour lesquelles elle a été établie. La fig. I.58 représente la dépendance $\frac{1}{\tau_n N_D} = f(T)$ calculée à l'aide de différentes formules: 1 — la formule d'Ergynsay [1273]; 2 — celle de Sclar [1278] (pour $m^* = 0{,}22\ m_0$); 3 — la formule de Mattis et Sinha [1279]; 4 — la formule de Blagosklonskaja [1275] (pour $m^* = 0{,}22\ m_0$); (●) — valeurs expérimentales obtenues par la méthode de résonance de cyclotron [1275]; (○) — valeurs tirées de u_{Latt} avec $m^* = 0{,}125\ m_0$; (■) — valeurs tirées de u_{Latt} avec $m^* = 0{,}22\ m_0$; u_{Latt} est la valeur de la mobilité déterminée dans [1280].

L'étude [1277] a confirmé que la formule [1234] n'est pas valable et a établi (dans une approximation différente de celle de Born) une théorie de diffusion des porteurs de charge par les impuretés neutres, ne comportant aucun paramètre d'adaptation. La diffusion par les impuretés neutres est isotrope [1096].

On connaît deux mécanismes de diffusion des porteurs par des dislocations dans Ge et Si. Le premier mécanisme décrit dans [1281] est lié à l'existence d'un champ de contrainte mécanique autour des dislocations. Dans des cristaux de bonne qualité ce processus de diffusion est insignifiant.

Le deuxième mécanisme de diffusion des porteurs de charge par les dislocations est basé sur les propriétés d'accepteur des dislocations, ce qui a été signalé pour la première fois dans [496]. En effet dans les cristaux de type n les dislocations se comportent comme des charges linéaires négatives, autour desquelles s'établissent des charges d'espace positives. Dans ces conditions la dislocation peut être assimilée à un cylindre de rayon R portant une charge électrique (avec $n_e \approx 10^{15}$ cm^{-3}, dans n-Ge, $R \approx 3 \cdot 10^{-5}$ cm). On peut créer dans tout cristal une disposition ordonnée de dislocations en le soumettant à une déformation plastique par flexion; dans ce cas la diffusion des porteurs par les dislocations sera nettement anisotrope; c'est ce que montrent effectivement les études expérimentales [504, 523-528]. On notera cependant que l'efficacité de diffusion des porteurs par les dislocations reste faible même dans les cristaux de Ge comportant jusqu'à $N_D \approx 10^6$ cm^{-2} et se trouvant à basse température ($\approx$ 77 K). L'influence qu'exercent les dislocations sur les propriétés des semiconducteurs est examinée de manière détaillée dans la mise au point [525].

La diffusion des porteurs par les dipôles a été étudiée dans [1282-1286]. A la température de l'azote liquide la diffusion par les dipôles se manifeste dans les mesures d'effets galvanomagnétiques aussi faiblement que celle des dislocations [1287].

Dans les cristaux de type n on a étudié également la diffusion des porteurs par les spins [1288-1291] ainsi que la diffusion interbandes [1292-1294].

La mobilité des trous dans le p-Ge et les différents processus de leur diffusion sont examinés dans [48, 1262, 1295-1303]. On a montré dans [1303] qu'une description adéquate de la variation thermique de la mobilité des trous doit faire intervenir non seulement leur diffusion par les phonons optiques [1300], mais tenir compte aussi de la non-parabolicité de la bande des trous légers. On a déterminé également les valeurs des vitesses de dérive des porteurs de charge dans les cristaux de Ge [1304-1311], ainsi que la valeur du rapport $b = \frac{u_e}{u_p} \approx 2,0 \pm 0,2$ [1305, 1312, 1313].

La conductivité électrique des semiconducteurs et sa dépendance de différents facteurs

La conduction est caractérisée par le transport de charges électriques sous l'action d'un champ électrique appliqué E. Sous l'action de ce champ les électrons de conduction renfermés dans le cristal acquièrent une accélération $a = -eE/m^*$ et une composante de vitesse supplémentaire dirigée le long du champ $\Delta v = a \cdot \tau$, τ étant l'intervalle de temps pendant lequel l'électron est soumis à accélération. L'électron est accéléré par le champ extérieur appliqué E entre les collisions qu'il subit. L'intervalle de temps τ qui détermine Δv peut être déterminé si l'on connaît la longueur l de libre parcours du porteur, puisque $\tau \approx l/v$. Dans les semiconducteurs la longueur de libre parcours est généralement supérieure à 10^{-6} cm et de ce fait (tant que E n'est pas trop intense) $\Delta v \ll v_0$, v_0 étant la vitesse thermique des électrons dans le cristal. Dans ces conditions l'approximation $\tau \approx l/v_0$ est valable. La vitesse moyenne à laquelle un électron subissant l'action accélératrice du champ se déplacera le long de celuici sera :

$$\bar{v} = \frac{\overline{\Delta v}}{2} = \frac{e}{2m^*} \frac{l}{v_0} E = uE, \qquad (I.236)$$

où $u = \frac{e}{2m^*} \frac{l}{v_0} = \frac{e}{2m^*} \tau$ est la mobilité du porteur. Un calcul plus rigoureux montre qu'en fait on a:

$$\bar{v} = \frac{e}{m^*} \frac{l}{v_0} E = uE,$$

et donc

$$u = \frac{e}{m^*} \tau. \qquad \text{(I.237)}$$

Danc le cas d'une conduction électronique (type n)

$$j = en\bar{v} = \frac{ne^2 l}{m^* v_0} E = \sigma_n E,$$

c'est-à-dire:

$$\sigma_n = \frac{ne^2 l_n}{m_n^* v_0}. \qquad \text{(I.238)}$$

Dans le cas d'une conduction par trou (type p)

$$\sigma_p = \frac{pe^2 l_p}{m_p^* v_0}. \qquad \text{(I.239)}$$

La conductivité mixte ou intrinsèque sera alors:

$$\sigma = e(nu_n + pu_p). \qquad \text{(I.240)}$$

Dans le cas plus général où participent à la conduction plusieurs espèces de porteurs de masses effectives différentes et possédant donc des mobilités u différentes, l'expression précédente doit être remplacée par

$$\sigma = \sum_i \sigma_i = e \sum_i u_i n_i. \qquad \text{(I.241)}$$

La conductivité σ des semiconducteurs est plus petite que celle des métaux parce que $n_{\text{s.c}} < n_{\text{mét}}$. En ce qui concerne u, sa valeur peut être ou plus grande ou plus petite que celle d'un métal. L'expérience montre que la forte dépendance de la conductivité électrique des semiconducteurs avec la température, l'éclairement et la teneur en impuretés est essentiellement due aux variations de n, bien que les variations de ces différents facteurs affectent également mais bien plus faiblement u. Dans les mêmes

conditions expérimentales la concentration des porteurs de charge dans les métaux reste pratiquement invariable, et les variations de T et de la teneur en impuretés ne se répercutent que sur la longueur de libre parcours, donc sur les valeurs de la mobilité.

Au point de vue de la nature des porteurs de charge les semiconducteurs sont semblables aux métaux et non aux électrolytes. Mais du point de vue des caractéristiques énergétiques de l'état de conduction les semiconducteurs se rapprochent beaucoup plus des électrolytes que des métaux. Aussi bien dans les semiconducteurs que dans les électrolytes, c'est l'état excité et non l'état fondamental qui détermine la conduction.

La dépendance de la conductivité électrique des semiconducteurs avec différents facteurs a fait l'objet d'études détaillés et se trouve décrite dans [31, 49, 744, 1221, 1314].

Du plus haut intérêt pour le développement de la physique appliquée des semiconducteurs sont les déterminations des variations thermiques aux basses températures de la conductivité et de la mobilité de Hall. Lorsque T décroît un nombre de plus en plus grand de porteurs se trouve exclu du processus de conduction (on dit parfois que les porteurs sont « gelés »). D'autre part, à mesure que la température baisse, le temps de relaxation des porteurs demeurés libres croît. De ce fait pendant le temps séparant deux collisions successives les porteurs libres soumis à l'action d'un champ extérieur appliqué, même faible, peuvent accumuler une énergie suffisante pour provoquer une ionisation par choc des atomes d'impuretés et faire passer les porteurs de charge des centres d'impuretés dans la bande de conduction. Il se produit alors un « claquage » basse température du cristal. Ce phénomène a été étudié en détail dans les cristaux de Ge et de Si de type n (1315-1335].

Lorsque la teneur en impuretés est suffisamment grande pour que soit remplie la condition [1205] :

$$r_{dd} \simeq 3r_0 \qquad \text{(I.242)}$$

(r_{dd} représente la distance de séparation des impuretés; $r_0 = 0{,}53 \cdot \left(\frac{m}{m^*}\right) \cdot \varkappa$ Å est le rayon de l'orbite de Bohr), une zone d'impureté peut apparaître [1370-1372]. Examinons quels indices manifestent la conduction dans une zone d'impureté. Dans [139] on a déterminé la variation du coefficient de Hall R et de la résistivité ρ d'échantillons de Ge dopés par Sb ($5 \cdot 10^{14} \leqslant N_{Sb} \leqslant 10^{18}$ cm^{-3}) entre 1,3 et 300 K. Les principaux résultats de cette étude sont consignés dans le tableau I.25; la fig. I.59 représente $R = f(1/T)$ de cristaux de Ge ⟨Sb⟩ et la fig. I.60 $\rho = f(1/T)$ des mêmes échanitillons [139].

Tableau I.25

Valeurs de R et de ρ à 298 et 77 K de n-Ge ⟨Sb⟩ [139]

n° de l'échantillon	298 K		77 K	
	R, cm³/C	ρ, Ω·cm	R, cm³/C	ρ, Ω·cm
—1	—11 700	3,68	—11 200	0,488
—2	—6 710	2,10	—6 470	0,302
—5	—4 000	1,22	—4 100	0,200
—7	—2 730	0,882	—2 800	0,160
—8	—2 100	0,668	—2 170	0,130
—10	—1 200	0,400	—1 320	0,0913
—12	—740	0,245	—834	0,0660
—15	—478	0,162	—570	0,0529
—17	—266	0,0980	—370	0,0416
—18	—180	0,0723	—260	0,0360
—20	—140	0,0614	—204	0,0340
—21	—113	0,0508	—175	0,0315
—22	—98	0,0450	—154	0,0306
—23	—85	0,0410	—130	0,0296
—24	—74	0,0367	—120	0,0280
—25	—53	0,0284	—100	0,0261
—26	—47	0,0257	—78,5	0,0243
—27	—22,7	0,0153	—33,5	0,0185
—29	—6,6	0,00637	—7,3	0,00755

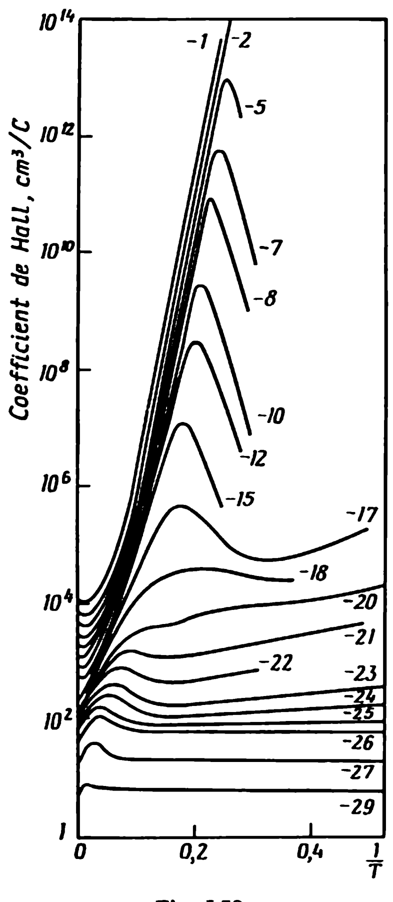

Coefficient de Hall, cm³/C
10¹⁴
10¹²
10¹⁰
10⁸
10⁶
10⁴
10²
1
0
0,2
0,4
1/T
-1
-2
-5
-7
-8
-10
-12
-15
-17
-18
-20
-21
-22
-23
-24
-25
-26
-27
-29

Fig. I.59

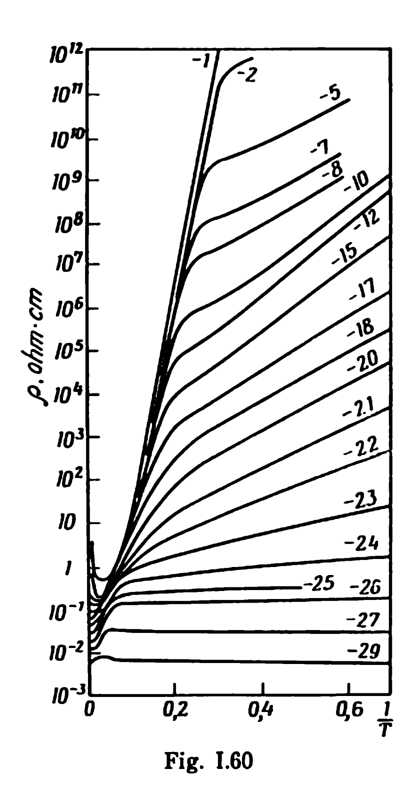


Fig. I.60

A mesure que T diminue un nombre croissant de porteurs doit s'éliminer de la bande c et le coefficient de Hall R doit croître presque exponentiellement en fonction de $1/T$. Or, le coefficient de Hall atteint un maximum à des températures d'autant plus élevées que N_{Sb} est plus grand (cf. fig. I.59); au-delà de ce maximum le coefficient de Hall diminue avec la température. Sur le graphique $\lg \rho = f(1/T)$ correspondant aux mêmes échantillons on observe des régions de forte pente qui prennent fin aux même températures où l'on observe les maximums de R et

qui sont suivies aux plus basses températures par une ou deux régions de pente notablement plus faible. On a obtenu des résultats analogues avec des échantillons de p-Ge dopés par Ga [1335-1373]. Dans une large gamme de températures la conductivité électrique peut être représentée par une somme de plusieurs termes :

$$\sigma = C_1 \exp\left(-\frac{\mathscr{E}_1}{kT}\right) + C_2 \exp\left(-\frac{\mathscr{E}_2}{kT}\right) + C_3 \exp\left(-\frac{\mathscr{E}_3}{kT}\right), \tag{I.243}$$

avec $\mathscr{E}_1 > \mathscr{E}_2 > \mathscr{E}_3$. L'énergie d'ionisation $\mathscr{E}_1 \approx 0{,}01$eV ; les valeurs de $\mathscr{E}_3$ sont déterminées par la pente des courbes $\lg \rho = f(1/T)$ aux basses températures et celles de $\mathscr{E}_2$ peuvent être tirées de $\sigma(T)$ par soustraction des contributions de σ_1 et σ_3. Les dépendances de $\mathscr{E}_1$, $\mathscr{E}_2$ et $\mathscr{E}_3$ avec la concentration des impuretés que l'on déter-

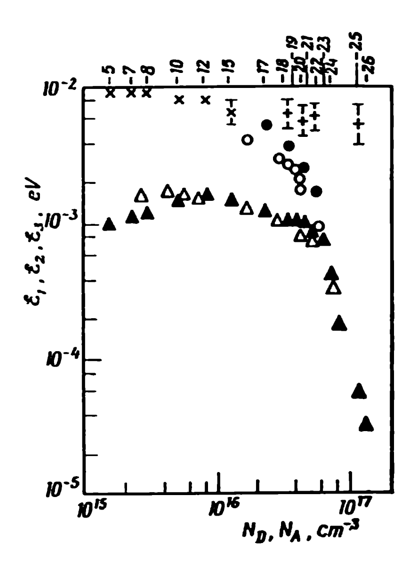


Fig. I.61

mine en mesurant $\ln \sigma = f(1/T)$ et $\ln R = f(1/T)$ [139], sont représentées fig. I.61 en utilisant les indexations suivantes : n-Ge :(×) valeurs de $\mathscr{E}_1$ tirées de $\ln R = f(1/T)$ et (+) celles de $\mathscr{E}_1$ tirées de $\ln \sigma = f(1/T)$; (●) valeurs de $\mathscr{E}_2$ tirées de $\ln \sigma = f(1/T)$; (▲) valeurs de $\mathscr{E}_3$ tirées de $\ln \sigma = f(1/T)$; p-Ge: (○) valeurs de $\mathscr{E}_3$ tirées de $\ln \sigma = f(1/T)$, (Δ) valeurs de $\mathscr{E}_3$ tirées de $\ln \sigma = f(1/T)$.

En haut de la fig. I.61 sont indiquées les notations conventionnelles des échantillons.

De nombreuses données accumulées au cours de recherches sur la conduction dans la zone d'impuretés [128, 134, 1201, 1202, 1212, 1335, 1373-1386] peuvent être interprétées à l'aide d'un modèle simple à deux bandes, en admettant que :

1. Les porteurs de charge appartenant à la bande permise normale et à la zone d'impureté, que l'on caractérise ci-dessous par les indices 1 et 2 respectivement, sont de même signe et ne se distinguent les uns des autres que par les valeurs de la mobilité ($u_1 \neq u_2$).

2. Lorsque T varie, il ne se produit qu'une redistribution des porteurs entre la bande permise usuelle et la zone d'impureté, sans que la concentration totale change, c.-à-d. $n_1 + n_2 = \text{const}$.

3. Bien que la largeur de la zone d'impureté soit petite, les propriétés des électrons qu'elle renferme peuvent être décrites par les formules de la théorie des bandes usuelles, notamment celles utilisant la méthode de la masse effective [1212], ce qui permet d'écrire :

$$R = \frac{r}{e} \frac{(n_1 u_1^2 + n_2 u_2^2)}{(n_1 u_1 + n_2 u_2)^2}; \qquad \text{(I.244)}$$

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 = e(n_1 u_1 + n_2 u_2). \qquad \text{(I.245)}$$

Il est facile de s'assurer que pour $u_1 n_1 = u_2 n_2$ et $n_1 + n_2 = \text{const}$ l'expression (I.244) atteint sa plus grande valeur. On utilise généralement ce modèle simple pour donner une explication qualitative des effets de

transport observés lorsque la conduction est liée à l'existence d'une zone d'impureté.

Si cependant la largeur de la zone d'impureté est $\approx kT$, l'agitation thermique doit assurer une répartition à peu près uniforme des électrons parmi les états disponibles dans la zone, ce qui élimine en fait la possibilité d'appliquer la méthode de la masse effective [1208, 1212, 1213]. On a montré dans [1387] que dans le cas de zones de faible largeur l'état de l'électron ne peut plus être décrit par des fonctions d'onde de Bloch, et que l'on doit utiliser des fonctions localisées du type des fonctions de Wanier; on utilisera donc dans ce cas la méthode Heitler-London, qui présuppose que chacun des atomes ne peut porter plus d'un électron de valence. En tenant compte des corrélations interélectroniques, on doit obtenir une réduction de la capacité de la zone, ce qui contribue à l'avènement de la dégénérescence [1388, 1207]. Au cours de ces dernières années on a manifesté un intérêt accrû pour les études théoriques [1389-1392] et expérimentales [1033] des effets galvanomagnétiques se manifestant dans différents matériaux dans le régime de conduction par zones d'impuretés. Le développement de nos connaissances sur la conduction par zones d'impuretés exige: 1) la détermination de la structure du spectre de bande de la zone d'impureté et sa variation en fonction de la répartition des centres d'impuretés dans la masse du cristal; 2) des études théoriques et expérimentales du rôle que jouent les effets de corrélation dans la conductivité électrique et les autres effets de transport; 3) l'étude des mécanismes de diffusion des porteurs de charge au sein de la zone d'impureté, etc.

L'élucidation de différents aspects de ce problème serait facilitée par des recherches théoriques et expérimentales de la dépendance des propriétés de matériaux compensés avec la température et les concentrations d'impuretés [1286, 1313, 1393-1414].

I.12. Les effets galvanomagnétiques et thermomagnétiques

L'effet Hall et l'effet de magnétorésistance dans des champs magnétiques faibles, moyens et forts

On trouvera une description générale des effets galvanomagnétiques dans différentes monographies [6, 49, 32, 612, 1243, 614, 609, 744, 1417, 1232] et mises au point [764, 1314, 1221, 1418-1420]. Nous nous limiterons donc à un bref aperçu de nouveaux acquis dans ce domaine.

L'anisotropie de m^* a été incluse initialement dans la théorie des effets galvanomagnétiques dans [1241]. Cependant on a constaté aussitôt qu'il était important de tenir compte également de l'anisotropie de diffusion de porteur de charge. C'est Herring et Vogt [990] qui ont les premiers réalisé des progrès dans cette voie. Ils ont posé que le terme additionnel $n'_{\vec{k}}$ caractérisant l'écart à la fonction de distribution à l'équilibre était une fonction linéaire de la quasi-impulsion ($n'_{\vec{k}} = \vec{A}(\mathscr{E})\,\vec{k}$), ce qui ne permettait de tenir compte que de la première harmonique dans le développement de $n'_{\vec{k}}$ en une série de fonctions sphériques (c'est donc une approximation linéaire). La méthode qui a été élaborée dans [990] n'a pas été appliquée à l'étude des effets galvanomagnétiques dans les conditions d'une forte anisotropie de diffusion (diffusion par les impuretés ionisées et diffusion par un mécanisme mixte). Cependant même dans le cas d'une diffusion par les seuls phonons la méthode préconisée n'a été appliquée que dans les cas limites suivants : champs trop faibles $\left(\frac{uH}{c} \ll 1\right)$ ou trop forts $\left(\frac{nH}{c} \gg 1\right)$, les champs faisant apparaître des effets de quantification n'étant pas considérés. Le domaine le plus important de champs moyens H $\left(\frac{uH}{c} \approx 1\right)$ n'a donc pas été analysé.

Dans le cadre de la théorie de diffusion anisotrope (TDA) [1238-1240], la solution de l'équation de Boltzmann correspondant au cas d'un champ H appliqué se réduit à la résolution d'un système infini d'équations algébriques linéaires en X_{ln} se présentant sous la forme suivante :

$$\sum_l b_{kl}(n) X_{ln} = d_n \delta_{kl} + Q_{kn}, \qquad (I.246)$$

où X_{ln} sont les coefficients du développement de la partie hors d'équilibre de la fonction de distribution $n'_{\vec{k}}$ en une série de fonctions sphériques :

$$n'_{\vec{k}} = \sum_{ln} X_{ln}(\mathcal{E}) Y_{ln}. \qquad (I.247)$$

Les chercheurs qui ont élaboré la TDA ont montré qu'aussi bien dans le cas de la diffusion par les phonons [1240] que dans celui d'une diffusion mixte [1421], et pour toutes les gammes de températures et de concentrations présentant de l'intérêt, la solution du système d'équations (I.246) peut être précise en posant que tous les $X_{ln} = 0$ quels que soient $l > 1$. Cela signifie que dans le cadre de cette théorie on peut se contenter d'une solution approchée correspondant à une valeur de l'indice $l = 1$, et ce dans le cas d'une diffusion par phonons et d'une diffusion mixte. Pour résoudre dans le cadre de cette approximation le système d'équations (I.246), on doit commencer par déterminer les composantes de courant dans un système de coordonnées lié aux axes principaux des ellipsoïdes de révolution de n-Ge, dont on trouvera la formulation détaillée dans [1422]. On adopte ensuite un système de coordonnées de travail défini par les vecteurs unitaires i_1, i_2, i_3 (H est dirigé le long de i_3 et le champ électrique le long de i_1) ainsi qu'un système de coordonnées rattaché aux axes principaux du n-ième ellipsoïde et défini par les vecteurs unitaires $i^{(n)}$, $j^{(n)}$, $k^{(n)}$; on arrive alors à une expression générale des différentes composantes du ten-

seur de conductivité électrique du n-ième ellipsoïde, soit $\sigma_{rs}^{(n)}$ exprimé dans le système de coordonnées de travail [1422]. En sommant ensuite les contributions de tous les ellipsoïdes on trouve les composantes du tenseur de conductivité électrique

$$\sigma_{rs} = \sum_n \sigma_{rs}^{(n)}. \qquad (I.248)$$

En remarquant que

$$\vec{j}_r = \sum_s \sigma_{rs} \vec{E}_s \qquad (I.249)$$

(r et s prenant les valeurs x, y et z ou 1, 2, 3) et utilisant les valeurs connues des composantes σ_{rs}, on trouve que dans les conditions fixées $j_1 = j$, $j_2 = j_3 = 0$, les composantes de courant dans le système de coordonnées de travail peuvent s'exprimer en fonction des composantes du tenseur de conductivité σ_{rs}:

$$\left.\begin{aligned} \sigma_{11}E_1 + \sigma_{12}E_2 + \sigma_{13}E_3 &= j; \\ \sigma_{21}E_1 + \sigma_{22}E_2 + \sigma_{23}E_3 &= 0; \\ \sigma_{31}E_1 + \sigma_{32}E_2 + \sigma_{33}E_3 &= 0. \end{aligned}\right\} \qquad (I.250)$$

La signification physique des trois composantes E_1, E_2, E_3 est : E_1 est le champ créé par le courant j traversant l'échantillon ; E_2 un champ qui est orthogonal à j et à H et c'est donc le champ de Hall ($E_2 = RjH$). En tirant du système d'équations (I.250) la valeur de E_2 l'expression générale du coefficient de Hall s'écrit :

$$R(\vec{H}) = \frac{E_2}{jH} = \frac{\sigma_{31}\sigma_{23} - \sigma_{21}\sigma_{33}}{DH}, \qquad (I.251)$$

où

$$D = \begin{vmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{vmatrix}$$

représente le déterminant du système d'équations (I.250).

Le champ E_3 perpendicuaire au vecteur $\vec{j}$ est dirigé parallèlement au champ $\vec{H}$. Ce champ représente l'effet Hall longitudinal, dont l'existence dans les semiconducteurs n'est déterminée que par l'anisotropie des masses effectives et des temps de relaxation.

Une fois que les composantes $\sigma_{rs}(\vec{H})$ ont été calculées, on peut calculer les composantes du tenseur de résistivité $\rho_{rs}(\vec{H})$, qui est l'inverse du tenseur de conductivité, en appliquant la formule

$$\rho_{rs}(\vec{H}) = \frac{A_{rs}}{D}, \qquad (I.252)$$

où A_{rs} est le complément algébrique à l'élément $\sigma_{rs}(\vec{H})$ de la matrice $\| \sigma_{rs}(\vec{H}) \|$; D le déterminant défini ci-dessus.

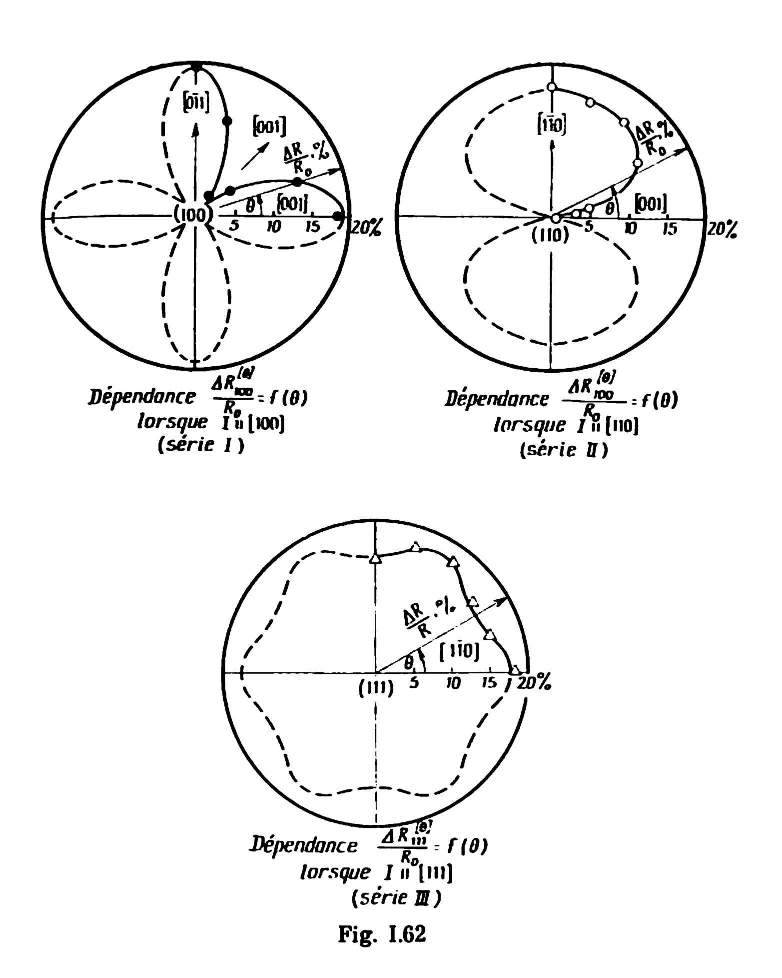
Puisque le courant j est dirigé le long de l_1 et le champ magnétique H le long de l_3, on peut, partant de (I.252), établir dans le cadre de la TDA des formules générales des magnétorésistances transversale et longitudinale qui s'écrivent [1421] :

$$\frac{\rho_H^{\perp}}{\rho_0} = \frac{\rho_{11}}{\rho_0} = \frac{\sigma_0}{D}(\sigma_{22}\sigma_{33} - \sigma_{32}\sigma_{23}); \qquad (I.253)$$

$$\frac{\rho_H^{\parallel}}{\rho_0} = \frac{\rho_{33}}{\rho_0} = \frac{\sigma_0}{D}(\sigma_{11}\sigma_{22} - \sigma_{21}\sigma_{12}). \qquad (I.254)$$

On pouvait s'attendre à ce que la TDA révèle ses avantages précisément dans la gamme des champs H moyens, et en effet, cette prévision s'est trouvée confirmée par de nombreuses études expérimentales.

En utilisant les données de la résonance de cyclotron [28] concernant l'anisotropie des masses effectives $\frac{m_{\parallel}}{m_{\perp}} = \frac{1,58}{0,082} \approx 19,3$, ainsi que les valeurs des constantes de



Dépendance $\frac{\Delta R_{100}^{(\theta)}}{R_0} = f(\theta)$ *lorsque* $I \parallel [100]$ *(série I)*

Dépendance $\frac{\Delta R_{100}^{(\theta)}}{R_0} = f(\theta)$ *lorsque* $I \parallel [110]$ *(série II)*

Dépendance $\frac{\Delta R_{111}^{(\theta)}}{R_0} = f(\theta)$ *lorsque* $I \parallel [111]$ *(série III)*

Fig. I.62

potentiel de déformation $\Xi_u = 16{,}5$ eV et $\Xi_d = -6{,}25$ eV déterminées dans [1097], par comparaison des valeurs calculées et expérimentales de la mobilité, la TDA a permis d'interpréter quantitativement :

1. L'anisotropie des variations du coefficient de Hall $\frac{\Delta R}{R_0}=\frac{R_H-R_0}{R_0}$ avec l'intensité du champ magnétique dans la gamme des champs moyens ($H = 0$ et $H = 20$ kOe, $T \approx \approx 300$ K) mesurée dans [1423]; les résultats sont représentés par les graphiques de la fig. 1.62, correspondant aux séries *I* et *II* [1422] et à la série *III* [1424], les porteurs n'étant diffusés que par les phonons.

2. La dépendance de cette anisotropie de la concentration [1425]; la fig. I.63 représentant les variations du coefficient de Hall de la concentration montre qu'on se trouve dans les conditions typiques d'une diffusion mixte lorsque l'intensité du champ magnétique a une valeur intermédiaire. Les échantillons sont orientés différemment par rapport au champ magnétique: × les valeurs expérimentales sont relevées lorsque $j \parallel [100]$; $H \parallel [001]$; (○) — $j \parallel [110]$; $H \parallel [1\bar{1}0]$.

Les courbes en trait plein représentent la variation théorique calculée en appliquant les formules convenables de la TDA.

3. La variation avec la température de la mobilité dans les conditions d'une diffusion mixte. Les courbes en trait plein de la fig. I.64 représentent les résultats de calculs théoriques basés sur la TDA, tandis que les cercles les valeurs expérimentales relevées sur des échantillons de *n*-Si renfermant différentes concentrations de donneurs (N_D) et d'accepteurs (N_A) cm^{-3} [1255] (voir tableau I.26).

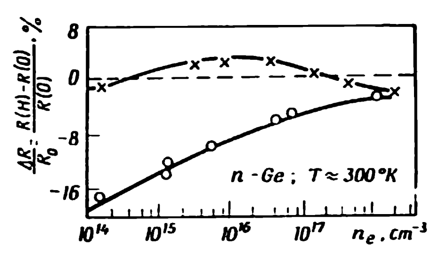


Fig. I.63

Marquage de l'échantillon	N_D, cm^{-3}	N_A, cm^{-3}
SPGA	$2,8\cdot10^{13}$	$0,7\cdot10^{13}$
SP1A	$6,7\cdot10^{14}$	$3,8\cdot10^{14}$
SM3	$4,5\cdot10^{15}$	$3,3\cdot10^{15}$

4. La variation avec la température de $K = K_m/K\tau = f(T)$. La courbe en trait plein de la fig. I.65 représente les données expérimentales de [1280] obtenues sur un cristal contenant $N_D = 4\cdot10^{15}$ cm^{-3} ($N_A = 0$). Les valeurs

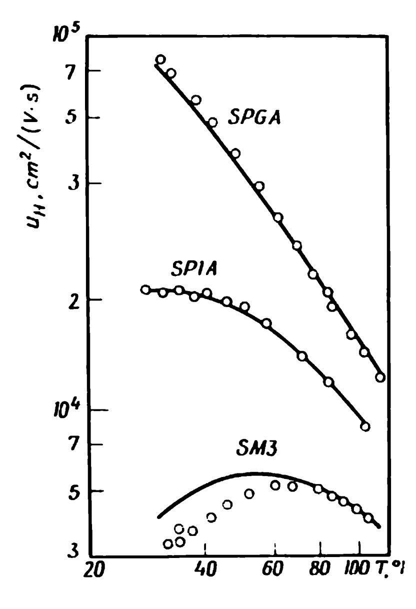


Fig. I.64

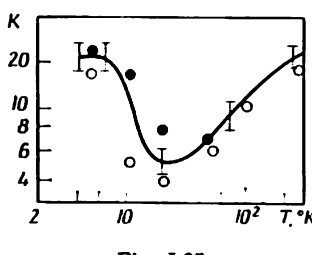


Fig. I.65

de K calculées conformément à la TDA dans [1097] sont indiquées fig. I.65 par (○) dans le cas d'une diffusion par phonons et ions et par (●) dans le cas d'une diffusion simultanée par les ions, les impuretés neutres et les phonons.

5. La variation avec la concentration du paramètre d'anisotropie $K = \frac{m_{\parallel}}{m_{\perp}} \frac{\langle\tau_{\perp}\rangle}{\langle\tau_{\parallel}\rangle} = K_m/K_\tau = f(n_e)$; la fig. I.66 représente, d'une part, les données de différentes études expérimentales: *1* [1250]; *2* [1426]; *3* [1427]; *4* [1428]; et d'autre part, les résultats de calculs théoriques: *I* [1427] et *II* [1247]; ce dernier représente la courbe $K = f(n_e)$ établie selon la TDA.

6. La variation angulaire du rapport de l'effet Hall pair et impair ($\overline{E}/\widetilde{E}$) dans le cas d'une diffusion prépondérante par phonons dans n-Ge à $T \approx 300$ K et $H = 20$ kOe = const. Sur la fig. I.67 la courbe en trait

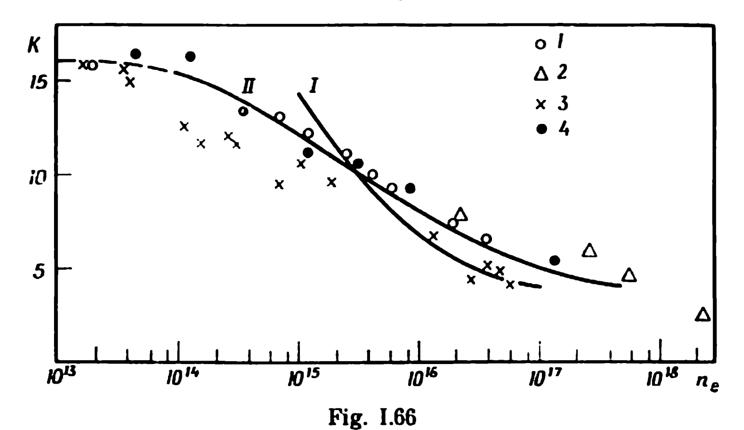


Fig. I.66

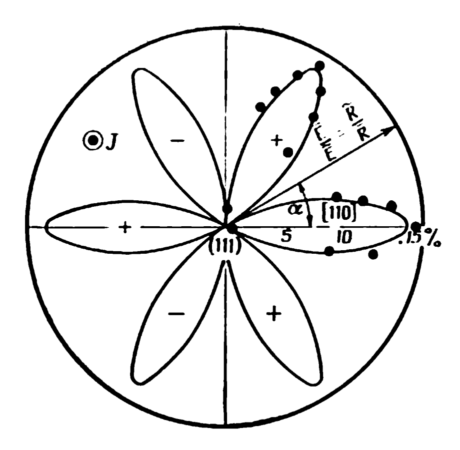


Fig. I.67

plein donne les résultats d'un calcul basé sur la TDA et utilisant des formules établies dans [1429]; $J \parallel \langle 111 \rangle$, l'orientation de H est définie par l'angle α.

La TDA permet de donner une description quantitative des variations de l'effet Hall longitudinal en fonction du champ, de l'angle et du courant [1430].

7. La variation en fonction de la concentration de la composante impaire en H du coefficient de Hall $R_{\text{imp}} \equiv \equiv \tilde{R} = f\,(N \equiv n_e)$ qui est montrée fig. I.68. Sur cette figure : *1* (○) — $T \approx 300$ K ; $H = 2{,}0 \cdot 10^4$ Oe ; *2* (●) — $T \approx 77{,}4$ K ; $H = 2{,}5 \cdot 10^3$ Oe. Les courbes en trait plein représentent les résultats de calculs selon la TDA [1431].

8. Les magnétorésistances longitudinale et transversale correspondant à la condition $\frac{uH}{c} \approx 1$ (diffusion mixte) [1432].

9. La dépendance de l'effet Hall dans n-Ge à $T \approx \approx 300$ K [1433] et à $T = 77$ K [1434] de la concentration et de l'intensité du champ dans la gamme des champs forts et intermédiaires.

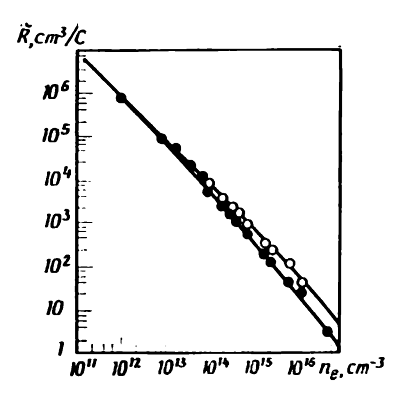


Fig. I.68

10. La piézorésistance et la magnétopiézorésistance dans une large gamme de contraintes élastiques uniaxiales [995, 996, 998].

Les résultats obtenus dans [1434] méritent une mention particulière. Il est généralement admis que dans des champs forts, mais ne provoquant pas l'apparition d'effets quantiques et satisfaisant à la condition $\frac{eH}{m^*c}\tau \gg 1$ le coefficient de Hall est

$$R_{H\to\infty} = \frac{1}{enc}. \qquad (I.255)$$

Cependant le caractère des relations théoriques $\frac{R_H}{R_0} = f(H)$ établies pour Ge dans [1435] et pour Si dans [1436] ainsi que les données de [1433], indiquaient clairement qu'il était indispensable de procéder à une étude détaillée de la variation du coefficient de Hall et de l'anisotropie de ce coefficient avec le champ, dans la gamme des champs intermédiaires et champs forts dans la signification classique de ce terme sans qu'ils tendent toutefois vers l'infini, mais recouvrent toute la gamme des intensités jus-

qu'aux valeurs à partir desquelles apparaissent des effets de quantification. En effet, c'est la limite supérieure des intensités de champ au-delà de laquelle l'équation de Boltzmann cesse d'être valable. Les expériences décrites dans [1434] comportaient deux séries de mesures: la série A où $H \parallel \langle 100 \rangle$ et la série B où $H \parallel \langle 1\bar{1}0 \rangle$; dans les deux séries de mesures $j \parallel \langle 110 \rangle$. On a utilisé trois lingots ($n_e \equiv N_I = 5 \cdot 10^{13}$; $2{,}76 \cdot 10^{16}$; $3{,}4 \cdot 10^{14}$ cm^{-3}) pour préparer les paires d'échantillons qui ont servi à effectuer les mesures des séries A et B, consistant à relever les dépendances $R_A(H)$ et $R_B(H)$ en utilisant la méthode décrite dans [1437]. Les données expérimentales de chaque série normées par rapport à $R_0 = \lim\limits_{H \to 0} R(H)$ sont représentées fig. I.69 par les points figuratifs. Les courbes en trait plein et en pointillé sont les courbes $\frac{R_A(H)}{R_0}$ et $\frac{R_B(H)}{R_0}$ calculées sur ordinateur pour les valeurs de n_e indiquées ci-dessous; en appliquant les formules convenables de la TDA établies dans [1434]; en posant $N \equiv n_e : I$ correspond à $n_e = 10^{14}$; *2* à $5 \cdot 10^{14}$; *3* à $5 \cdot 10^{15}$, *4* à $5 \cdot 10^{16}$; *5* à $5 \cdot 10^{17}$ cm^{-3}. Les courbes en trait discontinu correspondent aux mesures de la série A et les courbes en trait plein aux mesures de la série B.

Données expérimentales: (○, ●) $5 \cdot 10^{13}$; (□, ■) $3{,}4 \cdot 10^{14}$; (▽, ▲) $2{,}74 \cdot 10^{16}$ cm^3. Les points figuratifs non hachurés correspondent aux mesures de la série A et les points figuratifs hachurés aux mesures de la série B.

Une analyse des données représentées fig. I. 69 permet de tirer les conclusions suivantes:

1. Dans toute la gamme des intensités des champs magnétiques, y compris les intensités proches de celles provoquant l'apparition d'effets quantiques, le coefficient de Hall reste anisotrope pour toutes les valeurs de n_e des échantillons utilisés. Au fur et à mesure que croît la contribution du processus de diffusion des porteurs par les impuretés ionisées, l'anisotropie de R_x non seulement

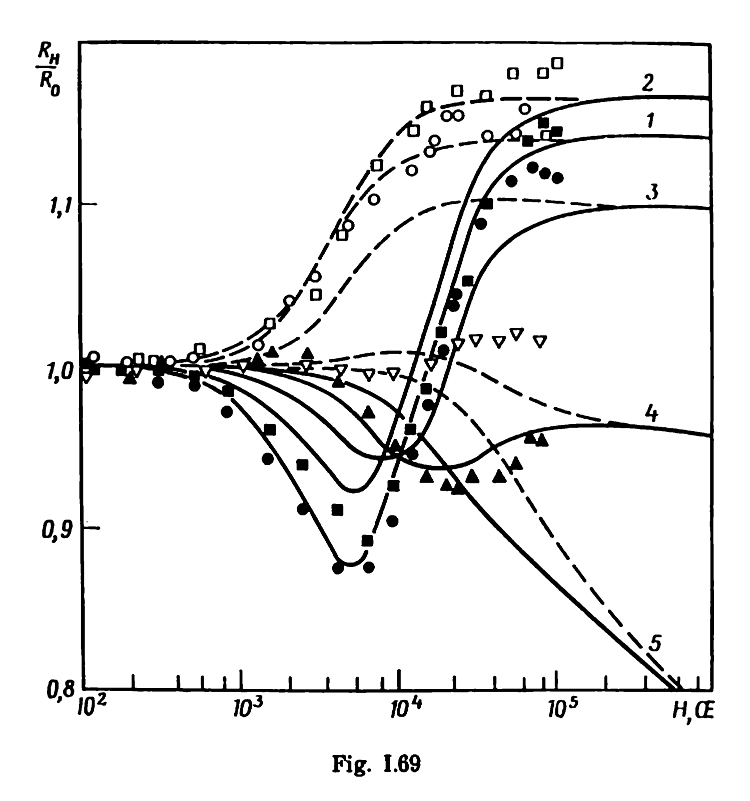


Fig. I.69

diminue, mais la position du plateau se manifestant sur la dépendance $R_x = f(H)$ se trouve de plus en plus déplacée vers la région de champs extrêmement intenses, ce que montre l'allure des courbes *4* et *5* dans des champs $H \approx 10^6$ Oe.

2. Contrairement à l'opinion qui prévaut dans les publications (et qui est formellement valable pour $H \to \infty$) la courbe $R_x(H)$ n'arrive pas toujours à saturation dans des champs H non quantifiants. Lorsque les conditions permettent d'arriver à la saturation (par exemple pour les

faibles valeurs de n_e — courbes *1*, *2*, *3*), celle-ci manifeste une anisotropie, c.-à-d. que pour des échantillons d'orientations cristallographiques différentes la saturation $R_x =$ $=$ const s'établit pour des H différents (ce qui apparaît clairement lorsqu'on compare les courbes en trait plein et en pointillé).

Une analyse détaillée des expressions compliquées de R_A et $R_B = f(H)$ qui découlent de la TDA [1238-1240] montre que dans le cas anisotrope, donc lorsque le critère des champs forts est valable

$$\frac{eH}{c}\sqrt{\frac{\tau_{\parallel}\tau_{\perp}}{m_{\parallel}m_{\perp}}} \gg 1, \qquad \text{(I.256)}$$

ces expressions se laissent réduire à la forme:

$$R_H = \frac{H_2}{C + encH^2}. \qquad \text{(I.257)}$$

La valeur du coefficient C figurant dans le dénominateur de (I.257) dépend de l'angle que fait H avec les axes cristallographiques de l'échantillon. Il en résulte que dans le cas anisotrope l'approche à la saturation de R_x s'effectue selon les orientations cristallographiques pour différentes valeurs de H. Les équations (I.256) et (I.257) permettent de tirer cependant une conclusion plus importante: lorsque le processus de diffusion par les impuretés est notable, la limite inférieure des champs H pour lesquels R_x arrive à saturation peut se confondre avec le domaine d'intensités de champ où apparaissent des effets quantifiés et où l'équation de Boltzmann n'est plus valable. Dans ces conditions (courbes *4* et *5*) on admet généralement que l'équation (I.257) ne se réduit à $\frac{1}{enc}$ que pour un champ $H = \infty$, et que par conséquent ce cas est pratiquement irréalisable puisque, bien avant que $R(H)$ arrive à saturation, l'équation de Boltzmann cesse d'être applicable du fait de la quantification des processus apparaissant à partir d'intensités de champ magnétique dont la

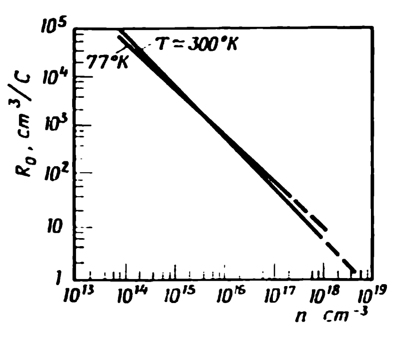


Fig. I.70

valeur n'a rien à voir avec les processus de diffusion des porteurs, étant déterminée uniquement par les valeurs des masses effectives.

Lorsque $R\ (H)$ n'arrive pas à saturation et que la relation conventionnellement admise $R_\infty = \frac{1}{enc}$ est foncièrement fausse, les valeurs exactes des concentrations de porteurs de charge dans n-Ge à 300 K et à 77 K peuvent être déterminées à partir des valeurs expérimentales de $R_0 = \lim_{H \to 0} R\ (H)$ en utilisant d'abord les courbes de la fig. I.70, puis la dépendence de la concentration de la valeur du coefficient r figurant dans l'expression

$$R_0 = r \cdot \frac{1}{enc} \qquad \text{(I.258)}$$

qui a été évaluée dans [1438] (fig. I.71).

Les résultats que la TDA a permis d'obtenir dans la description quantitative de différents effets galvanomagnétiques dans les conditions de la superposition de processus de diffusion différents et dans une large gamme de valeurs de H, y compris la région où $\frac{u\tilde{H}}{c} \approx 1$, paraissent

excellents. On peut alors se poser la question : les valeurs de potentiel de déformation qui ont été adoptées dans [1097] et qui coïncident avec les toutes premières valeurs [1439] de celui-ci sont-elles vraiment correctes? La question est d'importance, étant donné une très forte dispersion des valeurs de Ξ_u et Ξ_d, que laisse apparaître l'examen du tableau I.20 où sont rassemblées les données obtenues au cours de 16 années. C'est ce qui a stimulé les recherches qui ont permis l'élaboration d'une méthode de mesures de constantes de potentiel de déformation [45], se distinguant de toutes les autres méthodes par ce qu'elle exclut la mesure de la conductibilité électrique d'échantillons soumis à une contrainte uniaxiale, dans une direction perpendiculaire à l'axe de déformation, ce qui constitue la principale source d'erreur dans les méthodes de détermination directe de ces constantes. On a montré dans [991] que les valeurs vraiment sûres des constantes Ξ_u et Ξ_d sont celles déterminées dans [45] et les valeurs qui en sont fort proches, sont précisément utilisées dans [1097]; l'utilisation d'autres valeurs de ces constantes ne permet pas d'interpréter correctement les données expérimentales de la magnétopiézorésistance.

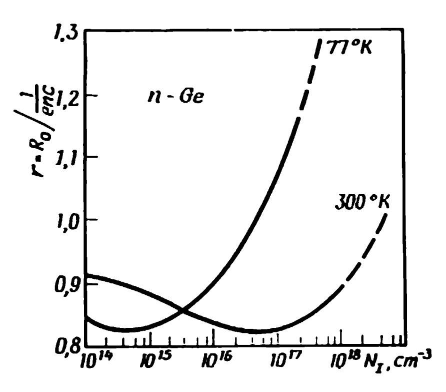


Fig. I.71

Les perspectives d'utilisation pratique des effets Hall longitudinal et pair ont été examinées dans [1430, 1440, 1441].

Au cours de ces dernières années un nouveau domaine de recherches en physique du solide a commencé à prendre de l'extension, c'est celui du plasma et celui des courants oscillatoires, qui ont attiré l'attention non seulement des physiciens, mais aussi des ingénieurs chargés d'élaborer des dispositifs à semiconducteurs. Ces recherches sont fort intéressantes. On peut en effet utiliser certaines propriétés du plasma créé au sein du solide pour modeler des processus évoluant dans des volumes énormes du plasma gazeux. L'étude des caractéristiques du plasma au sein de corps solides constitue un procédé particulièrement efficace pour obtenir des données concernant le spectre énergétique des électrons dans les solides, ainsi que les processus déterminant leur diffusion à l'état d'équilibre et hors d'équilibre.

La mise en œuvre de certaines caractéristiques du plasma a permis d'élaborer des dispositifs d'un type essentiellement nouveau pour la génération de signaux électriques dans une large gamme de fréquences avec un rendement élevé et un important taux d'amplification.

Afin que l'amplification de signaux électriques résultant de leur interaction avec le plasma d'un solide soit efficace, il importe que celui-ci renferme une concentration élevée de charges électriques. Une onde électromagnétique sera alors pour l'essentiel réfléchie par le plasma, puisqu'elle n'y pénètre que sur une profondeur égale à l'effet de peau, qui est d'autant plus petite que la conductivité du cristal et la fréquence de l'onde électromagnétique sont grandes. Si cependant le plasma du solide (c.-à-d. le cristal semiconducteur) est placé dans un champ magnétique continu H la réflexion de certains types d'ondes électromagnétiques par le magnétoplasma se trouve fortement diminuée [1442] et si l'intensié de champ H est assez grande, l'effet de peau disparaît pour ces ondes,

qui se propagent alors avec des vitesses de phase qui sont notablement plus petites que la vitesse de propagation de la lumière. Un exemple typique de ces ondes est l'onde électromagnétique plane à polarisation circulaire qui se propage le long d'une spirale enroulée sur la direction de H et que l'on appelle de ce fait une onde hélicon. Un grand nombre de publications sont consacrées à l'étude détaillée des ondes hélicon dans les cristaux semiconducteurs, ainsi qu'à différentes autres propriétés du plasma des corps solides [1444-1449]; ces questions ont fait l'objet de mises au point [1450-1453].

L'étude de l'effet Hall et de la magnétorésistance dans les champs faibles, moyens et forts (dans le sens classique du terme) ont fait l'objet de publications [1454-1468].

Magnétorésistances longitudinale et transversale dans les champs magnétiques provoquant des effets quantiques

On démontre en mécanique classique que lorsqu'un électron de masse effective m^* est soumis à l'action d'un champ extérieur $H = H_z$, il se déplace dans le plan XY le long d'une trajectoire circulaire avec une fréquence de cyclotron

$$\omega_c = \frac{eH_z}{m^* c}. \tag{I.259}$$

En traitant ce problème selon les considérations de la mécanique quantique on constate que le mouvement de l'électron ne peut être arbitraire, et que seules sont permises les orbites présentant des rayons correspondant à des impulsions rotatoires multiples de $\hbar$. Ce résultat appliqué au mouvement d'un électron libre de masse m_0 a d'abord été établi dans le travail fondamental de L. Landau [1469]. L'extension de cette étude théorique au cas du mouvement d'un électron de masse effective m^* soumis à l'action du potentiel périodique de réseau a été entreprise dans [1470,

1471]. En résolvant l'équation de Schrödinger décrivant le mouvement de l'électron dans le cas considéré, on a établi que l'énergie de l'électron soumis à l'action d'un champ magnétique peut être représentée par l'équation :

$$\mathscr{E} = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_c + \frac{\hbar^2}{2m^*} k_z^2, \qquad \text{(I.260)}$$

où n est un nombre entier positif ou zéro.

Si on envisage un large intervalle d'énergie ou une région étendue de l'espace $\vec{k}$, on constate que l'application d'un champ H ne modifie pas la densité moyenne des niveaux d'énergie dans l'intervalle considéré, mais modifie fortement leur distribution détaillée. Puisque dans les semiconducteurs c'est le domaine de niveaux de plus faibles énergies situés près du fond de la bande de conduction qui présente le plus d'intérêt, une distribution « non homogène » des états le long de l'échelle des énergies peut exercer une forte influence sur les effets de transport. Dans [1472, 1473] on a établi une formule pour le calcul de la densité d'états par unité de volume et par unité de distance énergétique $\mathscr{E}$ qui se présente, compte tenu de la dégénérescence de spin, sous la forme suivante :

$$z(\mathscr{E}) = 2\pi \left(\frac{2m^*}{h^2}\right)^{3/2} \sum_{n=0}^{n_{max}} \frac{\hbar\omega_c}{\left[\mathscr{E} - \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_c\right]^{1/2}}, \qquad \text{(I.261)}$$

où n représente des nombres entiers positifs, tels que la racine carrée figurant au dénominateur est une quantité réelle. Si H_z est très grand, et les valeurs de $\mathscr{E}$ arbitrairement choisies ne sont pas trop grandes, la valeur de $z(\mathscr{E})$ exprimée par la formule (I.261) sera déterminée par un petit nombre de termes. Dans le cas extrême opposé lorsque $H_z \to 0$, la sommation dans (I.261) peut être remplacée par une intégration de 0 à ∞, ce qui ramène l'expression (I.261) à la relation $z(\mathscr{E})$ de type usuel (I.182). La fig. (I.72) représente la densité d'états en fonc-

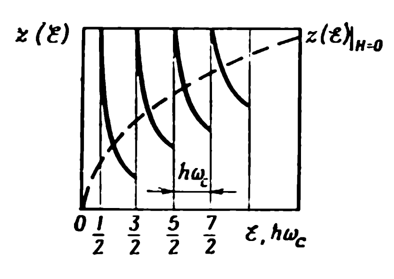


Fig. I.72

tion de l'énergie. Les courbes en trait plein représentent la densité d'états z ($\mathscr{E}$) en présence d'un champ magnétique fort (selon I.261). La courbe en pointillé représente la variation de z avec $\mathscr{E}$ lorsque le champ magnétique appliqué est nul [selon (I. 182)].

La fig. I.72 montre que les caractéristiques statistiques des porteurs de charge ne sont sensiblement modifiées par un champ H que dans le cas où $\hbar\omega_c \geqslant kT$. Lorsque cette condition est remplie, les résultats de mesures de différents effets de transport varieront selon que le nombre d'électrons du système est suffisant pour occuper un grand nombre de niveaux magnétiques ou qu'ils n'en occupent qu'une petite partie des niveaux disponibles.

Ces considérations ont été développées pour le cas où la masse effective est isotrope, mais on a montré dans [1474] qu'elles peuvent être étendues sur des semiconducteurs possédant une structure de bandes complexes et une masse effective anisotrope.

Les interactions des électrons avec les imperfections du réseau cristallin donnent lieu à un élargissement des niveaux de Landau, au déplacement de leur position en énergie et à la disparition des discontinuités de la courbe z ($\mathscr{E}$). Désignons par Γ la largeur des niveaux d'énergie qui devient finie du fait des interactions des électrons avec les défauts du cristal. Les niveaux adjacents ne

seront alors discernables que si l'intervalle d'énergie qui les sépare l'un de l'autre $\hbar\omega_c$ est plus grand que Γ. Dingle [1475] a admis que Γ était de l'ordre de $\hbar/2\tau$, τ étant le temps moyen de relaxation ou de diffusion des électrons par les impuretés, considéré constant et indépendant de $\mathscr{E}$. En adoptant ces considérations sur Γ l'expression donnant la densité d'états dans des conditions données, par exemple dans les conditions d'apparition d'effets quantiques, devient une somme exponentiellement divergente. Dans [1476, 1477] en procédant à une étude détaillée de l'influence que peut avoir l'élargissement énergétique des niveaux sur $z(\mathscr{E})$, on démontre que la partie oscillatoire de $z(\mathscr{E})$ est donnée par $\Gamma = \hbar/2\tau(\mathscr{E})$ où τ est le temps de relaxation des électrons soumis à H et qui dépend de $\mathscr{E}$. Ce n'est qu'à la limite $H \to 0$ que l'expression obtenue se réduit à celle établie par Dingle.

Une étude des effets galvanomagnétiques correspondant aux conditions $\omega_c\tau \gg 1$ et $\hbar\omega_c \gg kT$ montre que les niveaux d'énergie quantifiés ne deviennent diffus ni par suite de collisions d'électrons avec les impuretés ou les vibrations de réseau, ni par suite de leur dispersion thermique statistique.

Lorsque $H \parallel \mathscr{E}$ le centre de l'orbite de cyclotron se meut dans le sens de $\mathscr{E}$, et par conséquent l'électron décrit une spirale ; ses collisions avec les centres de diffusion imposent une limite à l'intensité du courant dirigé le long de $\mathscr{E}$.

Lorsque $H \perp \mathscr{E}$ l'électron dérive dans une direction perpendiculaire à $\mathscr{E}$ et à H, et sa trajectoire prend la forme d'une cycloïde. Le courant électrique circulant le long de $\mathscr{E}$ n'apparaît que grâce aux collisions ; en effet, en l'absence de collisions et avec $\mathscr{E} \perp H$ la composante du courant le long de $\mathscr{E}$ devrait être rigoureusement nulle.

Dans [1478] on considère l'effet de magnétorésistance dans les H forts, qui doit se manifester dans les métaux lorsque la diffusion par le réseau est le processus dominant, tandis que dans [1479] on considère le comportement de

semi-métaux soumis à l'action de champs magnétiques H forts et où le processus de diffusion par les impuretés prédomine. Quelque temps après on a considéré le cas simple de semiconducteurs dégénérés et non dégénérés caractérisés par des surfaces d'égale énergie de forme sphérique et on a calculé la magnétorésistance longitudinale dans les cas d'une diffusion exclusivement par les vibrations du réseau et d'une diffusion par les impuretés ionisées [1480].

Dans [1481] à l'aide de l'approximation de l'électron unique on a réalisé des calculs quanto-mécaniques de la magnétorésistance dans les semiconducteurs à structure de bandes complexes.

Dans [1482] on a considéré un schéma général de calcul de $\rho(H)$ basé sur les procédés de formalisme mathématique, qui permet de mieux tenir compte des effets quantiques.

Dans [1483] le calcul de la résistance qu'un semiconducteur doit présenter dans un champ H suffisamment fort pour provoquer des effets quantiques tient compte de la dégénérescence du gaz électronique, ce qui a fourni pour la limite quantique la relation $\rho_H^{\perp} \sim H^{11/4}$, tandis que la relation théorique établie dans [1484] pour les semiconducteurs dégénérés est de la forme $\rho_H^{\perp} \sim H^3 T^0$, expression qui se trouve en assez bon accord avec la relation $\rho_H^{\perp} \sim H^{3,3} T^0$ qui résulte de données expérimentales.

Dans [1485-1488] on analyse les particularités que présente la diffusion par les phonons acoustiques dans les calculs de magnétorésistance.

Dans le cas où la fréquence ω_c est notablement plus grande que la fréquence des collisions $\frac{1}{\tau}$ et $\hbar\omega_c \gg kT$ les caractéristiques de diffusion des porteurs de charge deviennent primordiales pour les effets de transport, puisque dans ces conditions la fréquence effective des collisions doit dépendre dans une large mesure de la nature de ces interactions et de la valeur de H [1489-1492].

Dans [1493-1496] on a introduit dans la théorie quantique de la conductibilité électrique des semiconducteurs soumis à des H transversaux, de la gamme de champs quantifiants la diffusion par collisions non élastiques; le tenseur $\sigma(H)$ est écrit sous une forme permettant d'appliquer aussi bien la statistique classique que la statistique de systèmes dégénérés pour l'analyse de l'effet de magnétorésistance dans les champs H quantiques. On y a montré que le phénomène de résonance oscillatoire de la conductivité qui apparaît dès que l'on tient compte de la diffusion non élastique des porteurs par les phonons optiques doit présenter une périodicité en fonction de $1/H$; les valeurs extrêmes de ces oscillations se réalisent lorsque la fréquence des phonons optiques est multiple de la fréquence de Larmor.

Dans [1497-1498] on a effectué une analyse de la magnétorésistance transversale dans des champs H d'une intensité suffisante pour faire apparaître des effets quantiques et dans les conditions d'une diffusion des porteurs par les phonons acoustiques et les impuretés ionisées dans des semiconducteurs présentant une structure de bandes compliquée du type de celle de n-Ge; le cas d'une diffusion par les phonons acoustiques dans les mêmes conditions a été décrit dans [1499].

Les principaux résultats de différentes études théoriques et expérimentales de la magnétorésistance transversale $\rho_{\perp}(H)/\rho_0$ de n-Ge dans des champs H entraînant l'apparition d'effets quantiques sont résumés dans [1500] de la manière suivante:

1. Les calculs théoriques qui sont une extension de la TDA au cas de champs quantifiants montrent que quelles que soient les orientations du champ magnétique et du courant (en négligeant sa faible dépendance logarithmique de H et T) la mobilité des électrons s'exprime par:

$$u \sim \frac{H^0}{T^{1/2}}. \qquad (I.262)$$

2. Dans le domaine des effets quantiques les phonons transversaux exercent une plus forte influence sur la mobilité que les phonons longitudinaux et ce d'autant plus que H est grand.

3. Aussi bien la théorie que les expériences réalisées dans les conditions du minimum de perturbations compatibles avec les différentes causes de non-homogénéité [1501] indiquent que lorsque $j \parallel [100]$ ou $[1\bar{1}0]$, on a

$$\frac{\rho_\perp(H)}{\rho_0} \sim H^2, \quad \text{si } H \parallel [001], \tag{I.263}$$

ou

$$\frac{\rho_\perp(H)}{\rho_0} \sim H^1, \quad \text{si } H \parallel [011], \tag{I.264}$$

l'existence dans ce dernier cas d'une relation linéaire entre la magnétorésistance transversale et H résulte d'une redistribution de porteurs entre les vallées dans les conditions où l'intensité du champ provoque des effets quantiques.

4. L'accord quantitatif existant entre les courbes théoriques et les données expérimentales démontre que dans les échantillons de Ge suffisamment purs ($n_e \approx 10^{13}$ cm^{-3}) les hétérogénéités de Herring ne se manifestent pratiquement pas dans les mesures de $\frac{\rho_\perp(H)}{\rho_0}$.

Si l'on prend des mesures adéquates pour éliminer la manifestation d'une structure stratifiée lors de mesures de $\frac{\rho_\parallel}{\rho_0}$, on arrive à observer même à 77 K l'effet purement quantique d'une magnétorésistance négative; l'existence de celle-ci est déterminée par des déplacements inégaux avec H des minimums d'énergie d'ellipsoïdes non équivalents, que l'on n'arrivait à déceler auparavant qu'aux températures de l'hydrogène liquide [1503]. La redistribution des porteurs parmi les différents minimums d'énergie sous l'influence d'un champ H à effet quantique

se traduit par :

$$\mathscr{E}=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_c=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\,\frac{eH}{m_c^*c} \qquad (I.265)$$

où m_c^* est la masse effective de cyclotron qui est donnée par :

$$m_c^*=\left[\frac{m_{\parallel}m_{\perp}^2}{m_{\parallel}\cos^2\theta+m_{\perp}\sin^2\theta}\right]^{1/2}, \qquad (I.266)$$

θ est l'angle formé par la direction du champ H et l'axe longitudinal d'un ellipsoïde de révolution d'égale énergie; $m_1 = m_{\parallel}$ et $m_2 = m_3 = m_{\perp}$ sont les composantes du tenseur de masse effective le long des axes principaux de l'ellipsoïde.

Les valeurs des masses effectives de cyclotron calculées par application de (I.266) pour différentes orientations de H sont indiquées tableau I.27.

De la relation caractérisant l'état fondamental: $\mathscr{E} = {}^1/_2\hbar\omega_c = {}^1/_2\hbar\,\frac{eH}{m_c^*c}$ on peut conclure que pour $H \parallel \langle 110 \rangle$ l'énergie de l'état fondamental sera plus grande pour les ellipsoïdes caractérisés par une plus faible m_c^* et un θ petit. Donc lorsque H croît la population électronique dans les conditions précitées doit se déplacer vers les ellipsoïdes caractérisés par la plus grande m_c^*. On peut montrer par ailleurs que la mobilité de porteurs dans un ellipsoïde donné varie selon l'orientation du vecteur $\vec{E}$ par rapport à son plus grand axe conformément à la relation :

$$u = u_{\perp}\sin^2\theta + u_{\parallel}\cos^2\theta, \qquad (I.267)$$

avec $u_{\perp} = e\frac{\tau_{\perp}}{m_{\perp}}$; $u_{\parallel} = e\frac{\tau_{\parallel}}{m_{\parallel}}$; θ est l'angle entre $\vec{E}$ et le grand axe de l'ellipsoïde.

Ceci montre que dans un ellipsoïde considéré isolément la mobilité des porteurs sera d'autant plus grande que θ sera grand. Dans [1503] on a procédé à des estimations

Tableau 1.27

Valeurs minimales de H satisfaisant à 77 K et à 289 K (entre parenthèses) à la condition de quantification:

$$H_i = H_{qu} \gg kT \frac{m_c^* c}{\hbar e} = 7,32\ m^* T,\ \text{kOe}$$

$H \parallel \langle 110 \rangle$		$H \parallel \langle 100 \rangle$		$H \parallel \langle 111 \rangle$	
θ_1	90°	0	54°45′	θ_1	0
m_1^*	$0,36m_0$			m_1^*	$0,082m_0$
H_1	202(772)	m^*	$0,135m_0$	H_1	46(176)
θ_2	35°12′			θ_2	70°30′
m_2^*	$0,1m_0$	H	76(290)	m_2^*	$0,207m_0$
H_2 kOe	57(215)			H_2	116(444)

selon ces considérations, ce qui a montré qu'à $T \cong 20$ K la diminution de la résistance due à cet effet peut atteindre 32 % ; dans le cas où $H \parallel \langle 110 \rangle$ ceci entraîne que $\frac{\rho_H^{\parallel}}{\rho_0} < 1$ ou bien $\frac{\Delta\rho}{\rho_0} < 0$. La validité de cette interprétation des causes physiques de $\frac{\Delta\rho}{\rho_0} < 0$ dans des champs H à effets quantiques a été confirmée par des expériences analogues portant sur des échantillons de n-Ge soumis à une déformation uniaxiale ($X \parallel j \parallel H \parallel \langle 110 \rangle$) [1504].

Les procédés de production de champs H forts sont décrits dans [1505-1507] et la théorie des effets quantiques dans les monographies [612, 614, 1232, 1243, 1415].

Les effets thermomagnétiques

Les effets qui se manifestent lorsqu'on introduit dans un champ extérieur H un cristal dans lequel $\nabla T \neq 0$ sont appelés effets thermomagnétiques.

D'habitude on distingue les effets thermomagnétiques transversaux (impairs en H) et longitudinaux (pairs en H).

Dans le cas d'effets transversaux les différences de potentiel ΔV et de température ΔT s'établissent dans une direction perpendiculaire au flux thermique primaire W, tandis que dans le cas d'effets longitudinaux ΔV et ΔT s'établissent le long de W.

Lorsque $H \parallel W$ il n'apparaît aucun effet thermomagnétique dans les cristaux isotropes où m^* et τ sont des grandeurs scalaires. On distingue quatre effets thermomagnétiques définis dans le tableau I.28.

Par convention un effet transversal est considéré comme positif lorsqu'en présence d'un ∇T positif orienté le long de l'axe x et d'un champ magnétique orienté le long le l'axe z, il s'établit un champ électrique E_y ou un $\frac{\partial T}{\partial y}$ dirigé le long de l'axe y [1235, 1508]. Le signe de l'effet Nernst-Ettingshausen transversal ne dépend pas du signe des porteurs, tandis que l'effet Rigghi-Leduc est positif dans les semiconducteurs de type p et négatif dans les semiconducteurs électroniques.

L'effet Nernst-Ettingshausen longitudinal est considéré comme positif, si le champ thermoélectrique augmente en valeur absolue en présence de H, donc lorsque $|E_x(H)| - |E_x(0)| > 0$ et inversement. Le signe de l'effet Maggi-Rigghi-Leduc est défini par la règle énoncée ci-dessus.

Tableau I.28

Effets thermomagnétiques dans les semiconducteurs

Effets transversaux	Effets longitudinaux
Effet Nernst-Ettingshausen transversal (différence de potentiel transversale) $E_y = \frac{\Delta V}{a} = Q^{\perp} H_z \frac{\partial T}{\partial x}$	Effet Nernst-Ettingshausen longitudinal (variation de la force thermoélectromotrice en présence d'un champ magnétique appliqué) $E_x(H) - E_x(O) \equiv E_x = -\frac{\partial V}{\partial x} = [\alpha(H) - \alpha(O)] \frac{\partial T}{\partial x} = Q^{\parallel} \frac{\partial T}{\partial x}$
Effet Rigghi-Leduc (différence de température transversale) $\frac{\partial T}{\partial y} = \frac{\Delta T}{a} = S H_z \frac{\partial T}{\partial x}$	Effet Maggi-Rigghi-Leduc (différence de température longitudinale ; variation de la conductibilité thermique) $\Lambda = \frac{\lambda_0 - \lambda_H}{\lambda_0}$

Les effets sont dits isothermes lorsqu'ils sont mesurés en l'absence de gradients de température thansversaux, qu'ils soient dirigés le long de l'axe z ou de l'axe y.

Les effets adiabatiques correspondent à des mesures effectuées en l'absence de flux de chaleur transversaux.

Il résulte de ces définitions que l'effet Rigghi-Leduc

ne peut être qu'adiabatique, tandis que tous les autres effets thermomagnétiques peuvent être aussi bien isothermes $\left(\frac{\partial T}{\partial y} = \frac{\partial T}{\partial z} = 0\right)$ qu'adiabatiques ($W_y = Wz = 0$).

Les procédés de calcul des coefficients $Q^{\perp}$, S et de tous les autres caractérisant les différents effets thermomagnétiques ci-dessus sont décrits dans les monographies [612, 1232, 1235], les mises au point [1509, 1510] et les articles [1439, 1511-1527].

L'étude des propriétés thermomagnétiques des semiconducteurs dans une large gamme de températures, y compris les basses températures, où se manifeste l'effet d'entraînement des électrons par les phonons, permet d'obtenir des renseignements importants sur la structure du spectre d'énergie des porteurs de charge, sur les processus de leur diffusion, des interactions entre phonons ainsi que de déterminer différents paramètres importants tels la mobilité et les masses effectives des porteurs, leurs concentrations, le paramètre d'anisotropie de la force thermoélectromotrice d'entraînement $M = \frac{\Pi^{\parallel}_{\text{ph}}}{\Pi^{\perp}_{\text{ph}}}$, etc.

L'anisotropie de m^* et de τ exerce une influence notable sur les propriétés thermomagnétiques et thermoélectriques des semiconducteurs; dans certaines conditions cette anisotropie provoque l'apparition d'effets purement anisotropes, comme par exemple l'effet thermomagnétique longitudinal dans n-Ge [1524], qui est l'analogue de l'effet Hall longitudinal [1528, 1430]. Ces effets ne peuvent pas se manifester dans des semiconducteurs possédant une structure de bandes simple.

L'étude détaillée de l'influence qu'exerce l'effet d'entraînement des électrons par les phonons [1529-1532, 782] tenant compte de l'anisotropie des masses effectives et des temps de relaxation sur les propriétés thermoélectriques et thermomagnétiques de n-Ge a été effectuée pour la première fois dans [1510, 1533], en s'appuyant

sur les résultats théoriques de [990]. On doit remarquer cependant que les procédés de calcul préconisés dans [990] n'ont pas été utilisés pour l'étude de la diffusion de porteurs par les impuretés ionisées et de la diffusion mixte. Par ailleurs l'application de la théorie [990] au cas particulier d'une diffusion par les seuls phonons s'est avérée inutilisable pour une étude des effets de transport dans le domaine de champs H intermédiaires. Quant à l'approche semi-phénoménologique de [1510, 1533], où pour tenir compte de l'effet d'entraînement des électrons par les phonons, on utilise le paramètre M caractérisant en théorie l'anisotropie de la force thermoélectromotrice, elle ne permet pas d'effectuer d'une façon suffisamment détaillée l'analyse des processus de collisions entre phonons. C'est cet état de la question qui a stimulé l'élaboration d'une théorie microscopique physiquement conséquente des effets thermoélectriques et thermomagnétiques, tenant compte de l'anisotropie de m^* et de τ et de l'effet d'entraînement d'électrons par les phonons [1521, 1523, 1534, 1051, 1524, 997, 1535]. Cet ensemble de recherches a permis de tirer les conclusions suivantes.

1. On ne saurait ni quantitativement ni même qualitativement décrire les effets thermomagnétiques dans n-Ge si l'on ne tient pas compte de l'effet d'entraînement d'électrons par les phonons.

2. La prise en compte d'une façon conséquente de ce que la fonction de distribution ne correspond pas à un état d'équilibre permet d'accorder les résultats expérimentaux et théoriques. Lorsqu'on compare les résultats expérimentaux et théoriques une grande importance doit être accordée au choix de la forme de dépendance du temps de relaxation des collisions entre phonons de la température et le vecteur d'onde des phonons; en posant dans les calculs théoriques des coefficients thermomagnétiques que τ_{ff} est proportionnel à $1/q^2$ on trouve des valeurs trop faibles, tandis qu'en posant τ_{ff} proportionnel à $1/q$ on trouve des valeurs trop fortes. On n'arrive à une con-

cordance satisfaisante des valeurs théoriques des coefficients thermomagnétiques avec les données expérimentales qu'en admettant que le temps de relaxation de phonons longitudinaux est $\sim 1/q_2$ et celui de phonons transversaux est $\sim 1/q$. Pour la force thermoélectromotrice l'entraînement des électrons par les phonons transversaux est plusieurs fois moins effectif que l'entraînement par les phonons longitudinaux. Dans le cas de l'effet Nernst-Ettingshausen transversal la contribution à la valeur de $Q^{\perp}_{\text{ph}}$ de l'entraînement par les phonons transversaux est à 77 K d'un ordre de grandeur environ plus petite que celle due aux phonons longitudinaux. Lorsque la température T augmente la part prise par les phonons transversaux diminue relativement à celle prise par les phonons longitudinaux proportionnellement à $1/\sqrt{T}$.

3. Avec $H \neq 0$ l'effet d'entraînement par les phonons transversaux augmente avec H. Or comme le temps de relaxation des phonons est indépendant de l'intensité H de champs non quantifiants, l'accroissement de l'effet d'entraînement par les phonons transversaux avec l'accroissement de H peut être tout naturellement attribué à la variation du vecteur d'onde des phonons, résultant de leur interaction avec les électrons qu'ils entraînent.

4. En faisant intervenir l'effet d'entraînement la TDA permet de calculer le paramètre d'anisotropie de la force thermoélectromotrice d'entraînement $\overline{M}$, correspondant à une énergie moyenne et que l'on peut déterminer par l'expérience.

5. Par suite de l'anisotropie de m^* et de τ on observe dans les cristaux cubiques de n-Ge par exemple un effet thermomagnétique longitudinal ETL [1524] qui est un effet analogue à l'effet Hall longitudinal [1528]. (Il serait d'ailleurs plus correct de les qualifier d'effets transversaux). Si on oriente le champ H le long de l'axe z d'un échantillon faiblement dopé ($N_d \approx 10^{14}$ cm^{-3},

ceci afin de pouvoir ne pas tenir compte de l'effet d'entraînement des phonons par les électrons) et le gradient de température le long de l'axe x, le coefficient de l'ETL se laisse déterminer par la relation :

$$Q_{\parallel}(\vec{H}) = \frac{E_z(\vec{H})}{H_z \frac{\partial T}{\partial x}}, \tag{I.268}$$

avec

$$Q_{\parallel}(\vec{H}) = Q_{\parallel}^{c}(\vec{H}) + Q_{\parallel}^{ph}(\vec{H}), \tag{I.269}$$

où $Q_{\parallel}^{e}(\vec{H})$ est la composante de diffusion du coefficient de l'ETL et $Q_{\parallel}^{ph}(\vec{H})$ la composante déterminée par l'entraînement d'électrons par les phonons.

Dans un H faible des valeurs de $Q_{\parallel}^{c}(\vec{H})$ et de $Q_{\parallel}^{ph}(\vec{H})$ sont comparables entre elles et la valeur de $Q_{\parallel}(\vec{H})$ est d'un ordre de grandeur plus petite que celle du coefficient de l'effet Nernst-Ettingshausen transversal $Q_{\perp}(\vec{H})$.

Lorsque le champ H est fort (à 77 K $H \gg 1{,}5 \cdot 10^4$ Oe), la composante de diffusion de l'ETL diminue conformément à $E_z^e(100) \sim 1/H^3$ ou $E_z^e(110) \sim \frac{1}{H}$, tandis que la composante déterminée par les phonons varie selon :

$$E_z^{ph}(100) \sim H^{-1}; \quad E_z^{ph}(110) \sim H^{-1}.$$

Ces variations en fonction du champ résultent de ce que la composante de diffusion de la force thermoélectromotrice d'un minimum est isotrope, tandis que la composante déterminée par les phonons est anisotrope. Dans la limite de champs forts classiques on écrit selon [1524] :

$$\left.\begin{aligned} Q_{\parallel}^{ph}(100) &= -\frac{cm_1T\sqrt{\pi kT}}{8eH^2a_{\perp}}\alpha_{\perp}(K-1)^2(M-1)\varphi(K;\alpha); \\ Q_{\parallel}^{ph}(110) &= \frac{3\sqrt{\pi}}{4}\frac{ea_{\perp}}{cm_1T\sqrt{kT}}\alpha_{\perp}(K-1)^2(M-1)\psi(K;\alpha), \end{aligned}\right\} \tag{I.270}$$

où $\alpha_\perp = 10^2 \frac{K}{e} \frac{\chi}{\sqrt{kT}} \left(\frac{4}{3\sqrt{\pi}} + \frac{\chi_1}{\sqrt{T}} \right)$ est la composante de la force thermoélectromotrice déterminée par l'entraînement des électrons appartenant à un minimum d'énergie;

$$M = \frac{\frac{4}{3\sqrt{\pi}} K_l + \frac{\chi_1 K_t}{\sqrt{T}}}{\frac{4}{3\sqrt{\pi}} + \frac{\chi_1}{\sqrt{T}}}$$

est le paramètre d'anisotropie de la f.th.é.m. d'entraînement avec

$$\chi = \frac{0{,}54 L k^2 a^2 c_1^2 \sqrt{2 m_1^2 m_3} \cdot \theta^6}{32 \pi \hbar^4 \sqrt[3]{9\pi^4}\, c'_{11} T^3};$$

$$\chi_1 = 1{,}7 \frac{N}{L} \frac{c'_{11}}{c'_{44}} \left(\frac{\Xi_u}{\Xi_d} \right)^2 \sqrt{\frac{m_1 S_t^2}{2k}},$$

où L, N sont les constantes des temps de relaxation de Herring qui sont données dans [1523]; Ξ_u, Ξ_d sont les constantes de potentiel de déformation; c'_{11}, c'_{44} les constantes élastiques convenablement normées [1244]; θ est la température de Debye; S_t la vitesse de propagation de phonons transversaux; a le paramètre de réseau; $K_l = 14{,}6$; $K_t = 4{,}84$ est le paramètre d'anisotropie de la f.th.é.m. déterminée respectivement par l'entraînement d'électrons par les phonons longitudinaux et transversaux; $K = 16{,}4$ est le paramètre d'anisotropie correspondant au cas d'une diffusion par les seules vibrations de réseau; $a_\perp = 2{,}94 \cdot 10^{17}$ $\text{g}^{1/2} \cdot \text{cm} \cdot \text{degré}$; les fonctions φ et ψ dont les valeurs dépendent de l'angle de rotation du champ magnétique α et du paramètre d'anisotropie K sont présentées sous forme de graphiques dans [1524].

Dans les H forts, l'intensité de l'effet thermomagnétique longitudinal est pratiquement déterminée par la composante phonique.

Les mesures de l'ETL peuvent être utilisées en tant que procédé indépendant de détermination du paramètre

d'anisotropie M de la f.th.é.m. d'entraînement, ainsi que pour obtenir des données concernant le mécanisme des interactions phonons-phonons.

Lorsqu'on soumet des échantillons de n-Ge à de fortes contraintes de compression $X \parallel \langle 111 \rangle$ et que l'on atteint la saturation $\rho^{111}(X)$, il devient possible de préciser par l'expérience la forme de la dépendance du temps de relaxation de phonons avec le vecteur d'onde, puisque avec $\tau_{fj} \sim \frac{1}{q}$ l'effet Nernst-Ettingshausen transversal doit être nul. Si cependant $\tau_{fj} \sim \frac{1}{q^2}$, l'intensité du champ thermomagnétique apparaissant du fait de l'entraînement d'électrons par des phonons longitudinaux sera plusieurs fois plus grande que celle déterminée par la composante de diffusion de l'effet transversal.

La conductivité électrique et l'effet Hall dans les champs électriques forts

Tant que le champ électrique extérieur E appliqué au cristal est faible, les porteurs de charge ne possèdent qu'une vitesse de dérive faible et celle-ci vient s'ajouter à la vitesse thermique. Dans ces conditions τ et $u = \frac{e}{m}\tau$ sont pratiquement déterminés par la vitesse thermique, c.-à-d. la température de réseau u ne dépend donc pas de E et $j = \sigma E = \text{const}\ E$.

Lorsque l'intensité du champ E croît, l'énergie communiquée aux porteurs par le champ électrique durant le libre parcours entre les collisions successives peut être plus grande que l'énergie dissipée par les porteurs. Dans ce cas on verra apparaître la dépendance $u = u(E)$ et la loi d'Ohm ne sera plus vérifiée, car les porteurs acquièrent alors une énergie cinétique plus grande que dans le cas de l'équilibre avec le réseau (« électrons chauds »). Ces effets ont été observés pour la première fois dans les

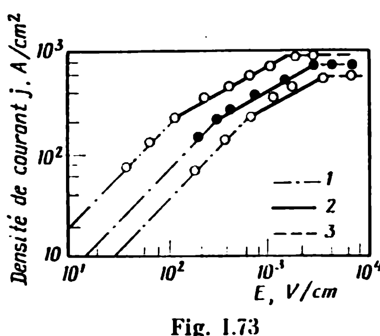


Fig. I.73

expériences avec n et p-Ge, puis avec Si [1536, 1537]. La dépendance $j = j(E)$ établie dans [1537] à trois températures différentes est représentée fig. I.73 : *1* l'extrapolation dans le domaine des champs E faibles ; *2* la loi de variation en $E^{1/2}$; *3* la loi de variation en E^0.

Les études de la dépendance $j = j(E)$ permettent d'obtenir des renseignements sur le mécanisme d'interaction des porteurs avec le réseau, les impuretés, les dislocations et les autres défauts. C'est la raison du grand intérêt que portent les chercheurs à ce procédé d'étude [1310, 1538-1544]. L'étude du Ge [1545] a montré que tant que l'énergie des électrons ne dépasse pas 0,5 eV environ, la dissipation d'énergie par interaction avec les phonons optiques est plus grande que celle résultant des interactions avec les phonons acoustiques. Cependant dès que $\mathscr{E} \geqslant 0{,}5$ eV les pertes d'énergie par interaction avec les phonons acoustiques prédominent sur les pertes déterminées par les phonons optiques, puisque pour les grandes énergies on a

$$\mathscr{E}\left(\frac{d\mathscr{E}}{dt}\right)_{\text{ac}} \sim \mathscr{E}^{3/2} \quad \text{et} \quad \left(\frac{d\mathscr{E}}{dt}\right)_{\text{op}} \sim \mathscr{E}^{1/2}.$$

Il est fréquent que l'on pose dans les calculs théoriques que la distribution par impulsions des électrons chauds obéit à la loi de Maxwell (avec $T_e > T_0$, T_0 étant la

température de réseau). On a montré dans [1547, 1548] qu'il existe des conditions dans lesquelles $T_e < T_0$, bien que l'énergie moyenne des électrons soit supérieure à $^3/_2\, kT$. Cela ne peut avoir lieu que dans le cas où les interactions des électrons avec les phonons optiques seraient beaucoup plus fortes qu'avec les phonons acoustiques, la concentration électronique étant assez grande ($n_e \approx 10^{16}$-10^{17} cm^{-3}). L'influence qu'exercent sur cet effet les impuretés ionisées a été analysée dans [1549].

Dans le livre de E. Conwell [1546] on trouve un exposé d'ensemble des principaux résultats obtenus au cours de recherches effectuées de 1951 à 1968 dans le monde entier sur les effets de transport dans les semiconducteurs placés dans des champs extérieurs E de forte intensité. Nous pouvons donc nous limiter à un bref exposé des résultats d'études sur la conductivité électrique et l'effet Hall dans des champs électriques forts obtenus au cours de ces dernières années et ne mentionner les études antérieures qu'en cas de nécessité.

Partant des résultats obtenus dans [1550-1558] on peut considérer que dans le cas simple de surfaces d'égale énergie de forme sphérique, la valeur du coefficient de Hall ne dépend pas de l'échauffement des électrons produit par l'application d'un champ E lorsque leur diffusion n'est déterminée que par les phonons; d'autre part, l'influence de H sur f_0, qui est négligeable tant qu'il s'agit de la mobilité u_H, devient fort importante pour la magnétorésistance dont le signe et la valeur en présence d'un E fort dépendent du processus de diffusion (l'effet est négatif pour une diffusion des porteurs par les phonons acoustiques et positif pour une diffusion assurée simultanément par les phonos acoustiques et optiques).

Lorsque les surfaces d'égale énergie ne sont pas sphériques, les conditions d'échauffement des électrons par le champ sont profondément modifiées. Dans les champs E faibles, la conductivité σ de n-Ge est isotrope du fait qu'il appartient au système cubique. L'application d'un

champ éléctrique fort réduit la symétrie du cristal. Si le champ appliqué ne déforme pas trop fortement f_0, la forme du tenseur de conductivité $\sigma^{(n)}$ de chacun des ellipsoïdes restera inchangée; si cependant le vecteur $\vec{E}$ est orienté de telle façon que l'échauffement des électrons sera différent selon la vallée considérée, on observera une dépendance des composantes $\sigma_{\perp}^{(n)}$ et $\sigma_{\parallel}^{(n)}$ avec n. C'est là que réside la cause de l'effet de l'anisotropie transversale (effet Sasaki [1559]), qui consiste en ce que le courant traversant l'échantillon cesse d'être parallèle au champ extérieur appliqué qui échauffe les électrons, de sorte qu'il apparaît une différence de potentiel dans une direction perpendiculaire à j. Cet effet qui a fait l'objet d'études détaillées [968, 1540, 1559-1562] peut être caractérisé par la grandeur:

$$\operatorname{tg} \psi = \frac{E_{\perp}}{E_{\parallel}} \tag{I.271}$$

où ψ est l'angle formé par j et E, $E_{\parallel}$ et $E_{\perp}$ étant les composantes longitudinale et transversale du champ électrique au sein de l'échantillon. Le maximum d'anisotropie transversale dans le plan (110) d'un échantillon de n-Ge s'observe lorsque l'angle formé par le courant (axe de l'échantillon) et l'orientation ⟨001⟩ est égal à 30° [1560]. Dans le n-Si cet angle est égal à 26° [1563-1565]. L'effet Sasaki est déterminé par une contribution inégale des courants d'électrons appartenant aux différentes vallées au courant total traversant l'échantillon, parce que le champ E provoquant l'échauffement des électrons est différemment orienté par rapport à ces vallées. La dépendance de $\operatorname{tg}\psi$ de E à 77 K et à 300 K dans n-Ge a été déterminée dans [1540]. D'autres particularités de l'effet Sasaki sont examinées dans [1578].

Dans nombre de semiconducteurs se comportant comme n-Ge, et soumis à des champs E suffisamment forts pour échauffer le gaz électronique, on observe en plus d'une anisotropie transversale de σ une anisotropie longitudina-

le de σ, qui se traduit par l'existence de dépendances différentes de $\sigma(E)$ de l'orientation cristallographique considérée. L'anisotropie longitudinale de σ a été déterminée dans n-Ge [1566-1569] et dans n-Si [1570, 1571]. Dans n-Ge la plus grande valeur du rapport $\sigma_{\langle 100\rangle}/\sigma_{\langle 111\rangle} \approx$ $\approx 1,6$ à 77 K et $E \approx 10^3$ V/cm; à $T \approx 300$ K et $E \approx$ $\approx 3\cdot 10^3$ V/cm ce rapport est égal à 1,14.

L'anisotropie longitudinale de σ est déterminée par ce que l'échauffement de porteurs s'effectue différemment selon que $E \parallel \langle 100\rangle$ ou $E \parallel \langle 111\rangle$; dans ce dernier cas le transfert de porteurs « chauds » dans une vallée « froide » se traduit par une diminution de j avec $E =$ const, ce qui revient à $\sigma_{\langle 111\rangle} < \sigma_{\langle 100\rangle}$ [1043]. Les études théoriques [1572-1577] effectuées dans l'approximation d'un τ isotrope ont permis de tirer les conclusions suivantes.

1. Quelle que soit la concentration n_e dans les champs E forts, σ (et donc $u_H = R\sigma$) est anisotrope.

2. Lorsque $j \parallel [111]$ le rapport $\frac{u_H}{u_c}$ que l'on appelle parfois le facteur de Hall diminue lorsque le champ E déjà fort (qui échauffe le gaz électronique) augmente encore [1577], ou reste invariable [1573]; dans le cas $j \parallel \langle 100\rangle$, $\frac{u_H}{u_c} =$ const.

3. L'anisotropie longitudinale $\frac{\sigma_{100}}{\sigma_{111}}$ dont la valeur dépend de celle du rapport $\frac{u_{100}}{u_{111}}$ diminue à mesure que E augmente si la diffusion des porteurs est assurée par les phonons optiques ou les phonons intervallées, mais reste invariable dans le cas d'une diffusion par les phonons acoustiques.

4. Dans la gamme de concentrations faibles et moyennes, la magnétorésistance transversale $\frac{\Delta\rho_H(E)}{\rho_0(E)}$ qui est positive, diminue à mesure que E croît et que la diffusion

est déterminée par les phonons acoustiques et optiques, et devient petite. Lorsque la concentration électronique est grande et que $j \parallel \langle 100 \rangle$, la magnétorésistance $\frac{\Delta\rho_H(E)}{\Delta\rho_0(E)} < < 0$ tandis qu'avec $j \parallel \langle 111 \rangle$, la magnétorésistance est positive et petite.

A l'heure actuelle on dispose de résultats de mesure détaillés de σ (E) [1579-1588] et des effets galvanomagnétiques (effet Hall et magnétorésistance) dans les conditions de E forts [1262, 1557, 1558; 1589-1613]. Dans une série de publications [1462, 1593, 1604, 1611, 1614, 1615] consacrées à l'étude expérimentale de $\frac{\Delta\rho_\perp}{\rho_0}$ et de R_H dans des E forts il a été obtenu nombre de résultats importants et notamment les suivants.

1. Les dépendances R_H (E) dans n-Ge avec $j \parallel \langle 00\bar{1} \rangle$ ou $j \parallel \langle 111 \rangle$ dans le plan (110) et $H \parallel [\bar{1}10]$ ou $[1\bar{1}0]$. Des mesures à la température ambiante et à 77 K ont montré que lorsque $j \parallel \langle 001 \rangle$, R_H augmente avec E, tandis que lorsque $j \parallel \langle 111 \rangle$, R_H diminue à mesure que E croît. Un calcul théorique de la dépendance $R_H = f(E)$ tenant compte de l'influence qu'exerce le champ de Hall sur l'échauffement d'électrons dans les vallées correspondant aux orientations de j et de H utilisées dans les mesures, a permis de montrer que la croissance de R_H avec E avec $j \parallel \langle 001 \rangle$ est déterminée par l'apparition de l'effet Sasaki résultant de l'échauffement d'électrons des vallées par le champ de Hall et non pas d'un changement de processus de diffusion préconisé dans [1602]. Des calculs analogues utilisant également la fonction de répartition définie dans [1043] ont permis de montrer que la diminution de R_H accompagnant la croissance de E dans le cas où $j \parallel \langle 111 \rangle$ doit être attribuée à une diminution de la mobilité de porteurs de charge dans les vallées « chaudes » se manifestant lorsque E augmente; dans ces conditions expérimentales l'effet Sasaki qui peut apparaître en présence d'un champ magnétique doit être faible puisque le

champ de Hall échauffe de préférence les électrons appartenant à une vallée « froide » et ceci doit réduire considérablement la redistribution de porteurs entre les vallées « chaudes » et « froides ».

2. Les mesures de l'effet Hall pair (EHP) effectuées pour la première fois dans ces études sur les échantillons de n-Ge en fonction de E pour $j \parallel \langle 111 \rangle$ à la température ambiante et à 77 K, ont montré qu'une augmentation monotone de E s'accompagne d'une diminution de mobilité de sorte qu'à la limite de champs forts l'effet Hall pair disparaît complètement.

3. Les mesures de $\frac{\Delta\rho_\perp}{\rho_0} = f(E)$ réalisées pour les orientations de j et H précisées ci-dessus sur des échantillons de n-Ge à 300 et 77 K ont montré que: a) le module $\frac{\Delta\rho_\perp}{\rho_0} < 0$ présente un maximum dans la gamme des E forts, b) à proximité du maximum de magnétorésistance négative $\frac{\Delta\rho_\perp}{\rho_0}(E)$ dépend de l'inversion de H.

Les calculs théoriques [1615] tenant compte de l'échauffement de porteurs par le champ de Hall et du refroidissement isotrope des électrons dans les vallées sous l'action de H, ont montré que le résultat $\frac{\Delta\rho_\perp}{\rho_0} < 0$ est essentiellement déterminé par l'échauffement des électrons d'une vallée froide par le champ de Hall, tandis que la diminution de la valeur absolue $\left|\frac{\Delta\rho_\perp}{\rho_0}\right|$ survenant après le maximum est provoquée par la diminution de l'angle de Hall dans la gamme de E très forts.

4. Une vérification expérimentale soignée du résultat théorique selon lequel la valeur négative de $\frac{\Delta\rho_\perp}{\rho_0}$ est due à un échauffement de porteurs d'une vallée «froide» par le champ de Hall; lorsque l'expérience était réalisée dans des conditions excluant l'apparition d'un champ

de Hall, on ne pouvait observer une magnétorésistance négative; il a été également démontré que la dépendance de $\frac{\Delta\rho_\perp(E)}{\rho_0(E)}$ de l'inversion de H dans le cas $j \parallel \langle 111 \rangle$ est déterminée par ce que le « refroidissement » des électrons dans les vallées « chaudes » résultant de l'inversion de l'orientation de H n'est pas adéquat.

5. Le relevé à 300 K et 77 K de la variation de R_H avec E dans p-Ge lorsque $j \parallel \langle 001 \rangle$ ou $\langle 111 \rangle$ et $H \perp \perp \langle 110 \rangle$, a montré qu'à 300 K pour ces deux orientations R_H diminue lorsque E augmente.

A $T = 77$ K lorsque E augmente, R_H diminue toujours pour $j \parallel \langle 001 \rangle$, mais pour $j \parallel \langle 111 \rangle$ il peut aussi bien augmenter que diminuer, selon l'intensité H; ce résultat est interprété dans [1615] comme une conséquence de la structure de bandes de p-Ge.

6. Les mesures de $\frac{\Delta\rho_\perp}{\rho_0}$ en fonction de E sur du p-Ge pour différentes orientations relatives de j et de H ont montré qu'invariablement $\frac{\Delta\rho_\perp}{\rho_0}$ diminue à mesure que E augmente et ne manifeste qu'une très faible anisotropie [1615].

Sur des semiconducteurs placés dans un champ électrique fort on a déterminé les caractéristiques suivantes: la résonance de cyclotron [1616-1618], les phénomènes magnéto-optiques [1619-1626], la photoconductivité et la force photoélectromotrice (à photogradient, à double gradient, etc.) [1627-1632], les processus de recombinaison et la dépendance $\tau(E)$ [1633-1638], la force thermoélectromotrice α (E) [1638-1642], l'échauffement de phonons par les électrons chauds [1643-1645], les phénomènes de surface accompagnant l'échauffement du gaz électronique [1646, 1647] et les diverses instabilités [1648-1652].

La monographie de V. Denis et Y. Pojela présente une mise au point des principaux résultats théoriques et expérimentaux relatifs à ces questions [2347].

Au cours de ces dernières années aussi bien les physiciens que les ingénieurs manifestent un intérêt profond pour l'effet Hall et la magnétorésistance. Cela tient à ce que l'étude de ces effets dans les semiconducteurs présentant des mobilités élevées de porteurs de charge, permet de réaliser toutes sortes de dispositifs à semiconducteurs, trouvant un grand nombre d'applications dans diverses branches des sciences et des techniques. Ces dispositifs sont pour l'essentiel des sondes utilisant la f.é.m. de Hall ou l'effet de magnétorésistance. Ces sondes offrent les avantages suivants: faible inertie, large gamme d'applications pour la mesure de grandeurs physiques les plus diverses, aptitude à la télécommande, etc.

On utilise les sondes à effet Hall pour les applications suivantes:

a) mesure de l'intensité et de la répartition de champs magnétiques;

b) étude des propriétés de matériaux magnétiques;

c) mesure de grandeurs électriques et non électriques;

d) détermination des caractéristiques de travail de générateurs et autres machines électriques;

e) exécution d'opérations élémentaires de calcul (addition et soustraction, multiplication et division, élévation à une puissance, extraction d'une racine, etc.) et leur utilisation en qualité d'éléments actifs dans les machines à calculer;

f) éléments fonctionnels de circuits radioélectriques (détecteurs linéaires et quadratiques, modulateurs et mélangeurs, doubleurs de fréquence, générateurs, amplificateurs, etc.); réalisation de différents types de relais, de compensateurs, comparateurs et divers dispositifs de régulation.

Les magnétorésistances sont utilisées pour:

a) la mesure de l'induction magnétique,

b) la mesure de la puissance électrique,
c) la multiplication de fréquence et l'analyse harmonique,
d) la conversion du courant continu en courant alternatif,
e) l'amplification et la génération de signaux,
f) réalisation d'éléments fonctionnels pour les machines à calculer, etc.

L'étude des principes de fonctionnement et de construction de ces divers dispositifs ainsi que les questions relatives au choix de matériaux semiconducteurs les plus convenables ont été analysées de façon systématique dans [594], qui comporte également une bibliographie assez complète sur ces questions.

I.13. Les phénomènes thermoélectriques et les forces thermoélectromotrices

Théorie thermodynamique des phénomènes thermoélectriques. Les effets de Seebeck, de Peltier et de Thomson et les corrélations des coefficients thermoélectriques

On dénombre trois effets thermoélectriques: l'effet de Seebeck (f.th.é.m.), l'effet Peltier et l'effet Thomson.

L'effet Seebeck consiste en l'apparition d'un courant circulant dans un circuit électrique fermé constitué par des conducteurs d'espèces différentes reliés entre eux par des soudures et se trouvant dans des conditions non isothermes [1653]. La f.é.m. qui apparaît aux bornes d'un circuit ouvert est appelée force thermoélectromotrice (f.th.é.m.) E. Sa valeur dépend des valeurs absolues des températures et des différences de températures entre les différentes soudures ainsi que d'un coefficient α appelé coefficient de f.th.é.m. différentielle: $E = \alpha_{1,2}(T_2 - T_1)$ ou plus exactement $-dE = \alpha_{1,2}dT$.

La valeur du coefficient α dépend au premier chef de la nature des matériaux se trouvant en contact au lieu de soudure et que l'on désigne par les symboles 1, 2; elle dépend aussi de l'intervalle de température où fonctionne le thermoélément, et dans certains cas lorsqu'on fait varier T, α peut même changer de signe.

L'effet Peltier [1654] est l'inverse de l'effet Seebeck; lorsqu'on fait passer un courant à travers un circuit constitué par des conducteurs d'espèces différentes, aux points de jonction de ceux-ci, en plus de la chaleur produite par effet Joule, se dégage ou se trouve absorbé, cela selon le sens du courant, une quantité de chaleur proportionnelle à la quantité de courant ayant traversé la jonction (produit de l'intensité de courant par la durée de passage de celui-ci): $Q_{P_{1,2}} = \pm P_{1,2} Jt$ où $P_{1,2}$ est un coefficient de proportionnalité dont la valeur dépend de la nature des matériaux; P le coefficient de Peltier, ou encore la f.é.m. de Peltier.

Thomson [1655] estimait que les différentes parties d'un conducteur homogène portées à des températures T différentes, peuvent être considérées comme des corps différents, aux plans de jonction desquels une f.é.m. doit apparaître. Partant de là il a prédit l'existence d'un effet (appelé plus tard effet Thomson) que l'on décrit de la façon suivante: si le long d'un conducteur parcouru par un courant on établit une différence de T, on observera en son sein en plus du dégagement de chaleur par effet Joule un dégagement ou une absorbtion de chaleur selon le sens du courant I qui pour un ∇T donné est $Q_\tau =$ $= \tau (T_1 - T_2) It$, où τ est un coefficient de proportionnalité appelé coefficient de Thomson; sa valeur dépend du matériau conducteur et de la témpérature moyenne à laquelle il est porté.

Dans le cas de matériaux homogènes de première espèce les principes généraux de thermodynamique permettent de faire quelques conclusions générales qui se trouvent confirmées par l'expérience.

1) Les forces thermoélectromotrices apparaissant à la jonction des conducteurs 1 et 2 ($\alpha_{1,2}$), des conducteurs 1 et 3 ($\alpha_{1,3}$) et des conducteurs 3 et 2 ($\alpha_{3,2}$) sont reliées entre elles par une relation exprimant la loi de Volta concernant les potentiels de contact $\alpha_{1,2} = \alpha_{1,3} + \alpha_{3,2}$.

2) Dans un circuit constitué par deux conducteurs, la f.th.é.m. est déterminée par les températures des jonctions et ne dépend pas de la répartition de T le long des conducteurs.

3) La f.é.m. globale d'un circuit fermé constitué par un matériau homogène et de même type de conductibilité est nulle quelle que soit la répartition de température le long de ce circuit (loi de Magnus [1657]).

Les recherches de Benedicks [1658] n'ont pas confirmé la loi de Magnus. Les recherches ultérieures sur des métaux recuits (Pt, Ag, Au) [1659] ont montré l'existence d'une f.é.m. de Benedicks dans un conducteur homogène le long duquel est établi un gradient de température asymétrique.

Cependant cet effet n'a pas été observé dans des expériences où on a utilisé du mercure pur, ce qui conduit l'auteur de cette étude [1660] à conclure que l'apparition d'une f.é.m. dans les expériences [1659] serait due à ce que les métaux qui y furent utilisés étaient polycristallins.

Des résultats aussi contradictoires permettent de conclure que si l'effet Benedicks existe effectivement, son intensité devrait être petite devant celle des f.th.é.m. usuelles.

Thomson fut le premier à démontrer qu'il existe une corrélation entre tous les coefficients thermoélectriques (α, P, τ) [1661]. La corrélation entre ces coefficients a été établie dans le cadre d'une théorie qui se fonde sur l'idée de la réversibilité thermodynamique des processus thermoélectriques. Ces considérations de réversibilité ont pour fondement le fait que les effets thermoélectriques

changent de signe, lorsqu'on inverse le sens de ∇T ou celui de I. Partant de là, Thomson appliqua le premier et le second principes de la thermodynamique et arriva au résultat suivant :

$$\frac{dP}{dT} - \alpha - \tau = 0; \tag{I.272}$$

$$\frac{dP}{dT} - \frac{P}{T} - \tau = 0 \tag{I.273}$$

avec $P = P_{1,2}$; $\alpha = \alpha_{1,2}$; $\tau = \tau_2 - \tau_1$.

On désigne fréquemment l'équation (I.272) sous le nom de première corrélation de la thermoélectricité. Des équations (I.272) et (I.273) on tire :

$$P = \alpha T. \tag{I.274}$$

L'équation (I.274) permettant d'écrire $\alpha = \frac{P}{T}$, en différentiant $\frac{d\alpha}{dT}$ on trouve

$$\tau = T\frac{d\alpha}{dT}. \tag{I.275}$$

L'équation (I.275) montre alors que $\frac{d\alpha_{1,2}}{dT} = \frac{1}{T}(\tau_2 - \tau_1)$, $\alpha_{1,2}$ étant déterminée par l'existence d'une jonction entre deux conducteurs, tandis que τ_2 et τ_1 caractérisent chacun de ces deux conducteurs. En intégrant (I.275) on trouve

$$\alpha_{1,2} = \int_0^T \frac{\tau_2}{T} dT - \int_0^T \frac{\tau_1}{T} dT = \alpha_2 - \alpha_1;$$

ce résultat montre que si nous voulions définir $\alpha_{1,2}$ par la différence des grandeurs α_2 et α_1, qui ne dépendent que des propriétés individuelles de chacun des conducteurs, on devrait connaître les fonctions $\tau(T)$ entre le zéro absolu et T. Dans [1662, 1663] on a entrepris la détermination de $\tau(T)$ à proximité du zéro absolu, mais la précision de ces mesures était insuffisante.

Latimer [1664] procédant à une analyse critique de la théorie thermodynamique de la thermoélectricité est arrivé à conclure que la chaleur de Thomson était équivalente à la capacité thermique à volume constant du gaz électronique.

Quelques années plus tard Ehrenfest [1665] a fait remarquer que les processus thermoélectriques sont liés à un transfert d'entropie par le courant électrique, et c'est ce qui explique la « réversibilité » très particulière de ces processus. Ces considérations ont été développées dans [1666].

Thomson lui-même a conçu quelques soupçons quant à la légitimité de l'application de la thermodynamique des processus réversibles à la description de processus thermoélectriques caractérisés par un transport de courant et la production de chaleur par effet Joule. Plus tard Boltzmann dans sa critique de la théorie de Thomson a fait remarquer que si on peut à la rigueur négliger aux faibles intensités de courant l'irréversibilité déterminée par l'effet Joule, l'irréversibilité déterminée par la conductibilité thermique qui est, tout comme l'effet Thomson, proportionnelle au gradient de température, ne peut être négligée [1667]. Le défaut majeur de la théorie de Thomson consiste à considérer des processus thermoélectriques réversibles (réversibilité qui est, elle aussi, postulée) en omettant de tenir compte de processus irréversibles de conductibilités thermique et électrique. Onsager [1668] a précisé les conditions dans lesquelles une telle division en processus réversibles et en processus irréversibles était justifiée (principe de la symétrie des coefficients cinétiques).

En utilisant les concepts de la thermodynamique des processus irréversibles [1669-1673] on peut montrer que la première corrélation de la thermoélectricité qui découle du premier principe de la thermodynamique reste toujours valable.

La deuxième corrélation de la thermoélectricité découle de la relation $P - \alpha T = \frac{1}{e\gamma_{11}}(\gamma_{21} - \gamma_{12})$, où les γ_{ik} sont les coefficients figurant dans les formules exprimant les lois généralisées des conductibilités électrique et thermique. Selon le principe d'Onsager on doit avoir $\gamma_{21} = \gamma_{12}$, et on arrive alors à la deuxième corrélation $P = \alpha T$.

A l'aide de mesures précises de P et de α [1674] par des procédés utilisables aussi bien dans le cas d'échantillons homogènes que d'échantillons non homogènes, le long d'une seule direction, on a constaté [1675, 1676] que dans le régime de conductibilité extrinsèque la relation $P = \alpha T$ cesse d'être valable (l'écart entre les valeurs de P et de αT atteignant 10 %, la précision des mesures étant ≈ 1 %). Plus tard il a été établi que les différences entre P et αT que l'on observait sur les mêmes échantillons à différentes températures s'estompaient complètement lorsqu'on atteignait le régime de la conductibilité intrinsèque [684]. Ce résultat a suggéré l'idée que les différences entre P et αT pourraient être attribuées à des hétérogénéités tridimensionnelles (inclusions d'une deuxième phase). En effectuant des mesures sur des cristaux de Ge homogènes spécialement sélectionnés, on a pu confirmer la validité de la relation $P = \alpha T$ aussi bien en régime intrinsèque qu'en régime extrinsèque (à une erreur de 1-2 % près) [1677, 1678]; ce résultat peut être considéré comme une justification expérimentale des hypothèses simplificatrices que l'on utilise pour établir ces relations.

On a montré dans [592] que l'invalidation de la relation $P = \alpha T$ dans le cas de cristaux comportant des hétérogénéités tridimensionnelles était due aux courants de Foucault thermiques.

Des recherches systématiques sur l'influence de la non-homogénéité de ρ de cristaux de Ge sur leurs propriétés entreprises à l'occasion de l'étude de la relation

$P = \alpha T$ ont non seulement donné lieu à la découverte de l'effet Peltier volumique, qui est déterminé par les gradients de ρ [581, 582], mais aussi à la mise en évidence de l'existence d'une f.th.é.m. déterminée par un gradient en volume [17] et d'un effet Thomson lié à l'existence de gradients en volume [584]. L'étude de la f.th.é.m. déterminée par l'existence de gradients dans la masse des échantillons a montré que ces effets disparaissent en régime intrinsèque dès qu'on rend les échantillons plus homogènes en faisant croître la concentration de porteurs intrinsèques par élévation de la température [17].

Dépendance de la f.th.é.m.
de la température et la concentration
de porteurs de charge

On démontre en théorie des phénomènes thermoélectriques que

$$\alpha = -\frac{1}{T\sigma}\left[(2kT-\mu)\,u_-n_- - (2kT+\mu+\Delta\mathscr{E})\,u_+n_+\right], \tag{I.276}$$

avec $\sigma = e\,(u_-n_- + u_+n_+)$; μ est le potentiel chimique; $\Delta\mathscr{E}$ la largeur de bande interdite. Dans le cas où

$$n_- = Q_-e^{\frac{\mu}{kT}}; \quad n_+ = Q_+e^{-\frac{\Delta\mathscr{E}+\mu}{kT}} \quad \text{et} \quad \frac{dl}{dv} = 0$$

l'expression (I.276) peut s'écrire :

$$\alpha = \frac{k}{\sigma}\left\{\left[2+\ln\frac{(2\pi m_+^* kT)^{3/2}}{4\pi^3\hbar^3 n_+}\right]u_+n_+ - \right.$$

$$\left. - \left[2+\ln\frac{(2\pi m_-^* kT)^{3/2}}{4\pi^3\hbar^3 n_-}\right]u_-n_-\right\}. \tag{I.277}$$

S'il n'y a que des porteurs de charge d'un seul signe, (I.277) se réduit à :

$$\alpha = \frac{k}{e}\left[2+\ln\frac{2\,(2\pi m^* kT)^{3/2}}{nh^3}\right]. \tag{I.278}$$

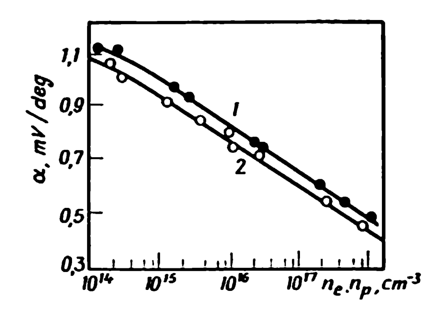


Fig. I.74

Si l'on tient compte de la dépendance de la longueur de libre parcours de l'énergie des porteurs de charge, par exemple dans le cas de leur diffusion par les impuretés ionisées, on arrive à préciser l'expression de α [1679]

$$\alpha = \frac{k}{e}\left[\varphi(\gamma) + \ln \times \right.$$

$$\left. \times \frac{2(2\pi m^* kT)^{3/2}}{nh^3}\right], \quad \text{(I.279)}$$

φ est une fonction compliquée de $\gamma = \sqrt{6\rho_I/\rho_L}$, ρ_I et ρ_L sont les résistivités déterminées respectivement par la diffusion par les impuretés ionisées et les vibrations de réseau. Les dépendances expérimentales $\alpha = \alpha$ (n_e ou n_P) relevées à $T \approx 300$ K sont représentées fig. I.74: courbe 1 — n-Ge et courbe 2 — p-Ge. La f.th.é.m. de semiconduc-

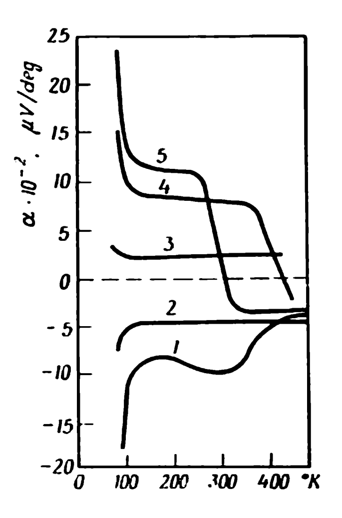


Fig. I.75

teurs renfermant des impuretés ionisées a été déterminée dans [1687], et celle d'échantillons de n-Ge fortement dégénérés ($n_e \approx 4 \cdot 10^{19}$ cm^{-3}) a fait l'objet d'études [744, 1688, 1689].

A l'étude de la variation de la f.th.é.m. avec la température sont consacrées les publications [1680, 1681, 1686].

Les dépendances du coefficient de f.th.é.m. α avec T sont représentées fig. I.75. Pour n-Ge: 1 — $\rho = 2{,}84$ $\Omega \cdot$cm; 2 — $\rho = 6 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot$cm; pour p-Ge: 3 — $\rho = 3{,}3 \cdot 10^{-3}\, \Omega \cdot$cm; 4 — $\rho = 1{,}6\, \Omega \cdot$cm; 5 — $\rho = 51\, \Omega \cdot$cm (selon les données de [775]).

Dans [1682] on examine l'influence qu'exerce la variation thermique des niveaux d'énergie sur la f.th.é.m. du Ge.

Il a été établi que la variation de α du Ge pur (50$\Omega \cdot$cm) entre 400 et 937 °C s'exprime par $\alpha = +140 - 280 \left(\frac{1000}{T}\right)$ mV/degré [1683] et α correspondant à l'équilibre entre Ge liquide et Ge solide (à proximité du point de fusion) est $\approx -70 \mu$V/degré. Pour des échantillons de n-Ge avec une concentration initiale $n_e \approx 10^{14}$ cm^{-3}, on a trouvé à 700 °C des valeurs de α comprises entre — 130 et — 30 μ V/degré selon les taux de compression auquelle ils sont soumis [1684].

L'effet d'entraînement des électrons par les phonons [1529-1532]

Lors de recherches concernant α (T) les résultats les plus intéressants ont été obtenus aux basses températures [1686, 1690, 1691]. Dans ces publications on a attiré l'attention sur ce que l'accroissement de α aux basses températures ($\approx$20-77 K) est déterminé par le fait que les vibrations du réseau cristallin constituent un processus hors d'équilibre (effet d'entraînement par les phonons). Lorsque l'échantillon est soumis à un ∇T

l'équilibre du système de vibrations de réseau se trouve altéré de façon à favoriser la propagation d'ondes dans la direction suivant laquelle est établi ∇T. Cela donne lieu à un effet d'entraînement du gaz électronique par les phonons, ce qui se traduit finalement par un accroissement de α. Dans ce processus les électrons n'interagissent efficacement qu'avec les vibrations de réseau de grandes longueurs d'onde, dont les vecteurs d'onde sont du même ordre de grandeur que les vecteurs d'onde des porteurs de charge. La diffusion de phonons par les phonons qui assure la transmission des excitations aux vibrations qui interagissent moins efficacement avec le gaz électronique affaiblit l'effet d'entraînement. C'est la raison pour laquelle à la température ambiante l'effet d'entraînement des électrons par les phonons est négligeable et ne se manifeste pas dans les mesures de la f.th.é.m. Aux très basses températures la diffusion des vibrations de réseau par les surfaces extérieures du cristal peuvent également réduire l'effet d'entraînement. C'est pour cette dernière raison qu'aux basses températures la f.th.é.m. diminue à mesure que l'on réduit l'épaisseur du cristal [1686]. On trouvera des renseignements détaillés sur le rôle que joue l'effet d'entraînement dans les effets thermoélectriques et thermomagnétiques dans [1531, 1692, 1523]. Un grand nombre de recherches ont été consacrées à l'étude de l'influence des contraintes élastiques sur la valeur de α (dans le régime où se manifeste l'effet d'entraînement d'électrons par les phonons) [1048, 1693, 997], de l'anisotropie de la f.th.é.m. [1694, 1695], de la dépendance de la f.th.é.m. de n-Ge de la température et les déformations uniaxiales dans le régime de conductibilité mixte [1696] ainsi que de la f.th.é.m. de cristaux renfermant dans leur réseau des moments magnétiques localisés [1291, 1697].]

Le rendement de la conversion directe de l'énergie thermique en énergie électrique au moyen d'éléments thermoélectriques (thermopiles) est, selon Joffé [1698], déterminé par l'expression :

$$\eta=\frac{T_1-T_0}{T_1}\cdot\frac{M-1}{M+\frac{T_0}{T_1}}, \qquad \text{(I.280)}$$

où T_0 et T_1 sont les températures de la source froide et de la source chaude du thermoélément,

$$M=\sqrt{1+\frac{1}{2}z(T_1+T_0)},$$

et

$$z=\frac{(\alpha_1+\alpha_2)^2}{(\sqrt{\lambda_1\rho_1}+\sqrt{\lambda_2\rho_2})^2},$$

chacune des branches du thermoélément est caractérisé par le facteur

$$z_i=\frac{\alpha_i^2}{\lambda_i\rho_i}$$

avec $i = 1$ ou 2; α est le coefficient de f.th.é.m.; λ la conductivité thermique; ρ la résistivité électrique.

Le premier terme de (I.280) représente le rendement d'un convertisseur thermodynamiquement réversible et le second le taux de réduction de ce rendement théorique dû aux pertes irréversibles déterminées par la conductibilité thermique et l'effet Joule. Plus la valeur de M est supérieure à 1, ce qui exige que z et $T_1 + T_0$ soient grands, moins la réduction du rendement théorique est sensible. Une augmentation de T_1 élève η non seulement par suite d'une augmentation de rendement du processus réver-

sible du générateur $\left(\frac{T_1-T_0}{T_0}\right)$, mais aussi par suite de l'augmentation de M, z conservant sa valeur. Donc pour arriver à un rendement aussi élevé que possible il faut que le matériau utilisé présente une grande valeur de $z = \frac{\alpha^2}{\lambda\rho}$ à des températures T_1 aussi hautes que possible. En utilisant les matériaux semiconducteurs disponibles aujourd'hui on a réalisé des thermopiles avec un rendement $\eta \approx 15$ % [1699].

Lorsqu'on fait passer un courant électrique à travers un thermoélément une de ses jonctions se refroidit par effet Peltier; on peut donc réaliser ainsi des réfrigérateurs. Le coefficient de performance d'un réfrigérateur est:

$$\Sigma = \frac{Q}{W}, \tag{I.281}$$

où Q est la quantité de chaleur prélevée par unité de temps au corps réfrigéré et W la puissance électrique consommée. On a montré dans [1700] que

$$\Sigma = \frac{T_1}{T_0-T_1} \cdot \frac{\sqrt{1+\frac{1}{2} z (T_0+T_1)} - \frac{T_0}{T_1}}{\sqrt{1+\frac{1}{2} z (T_0+T_1)}+1}. \tag{I.282}$$

Comme dans le cas de thermopiles, lorsque T_0 et T_1 sont fixés la valeur de Σ est déterminée par celle de z. Lorsque z augmente, le coefficient de performance tend vers sa valeur maximum

$$\Sigma_{\max} = \frac{T_1}{T_0-T_1}. \tag{I.283}$$

L'abaissement maximum de température pouvant être assuré par un thermoélément est donné par la formule

$$\Delta T_{\max} = (T_0-T_1)_{\max} = T_1^2 \cdot \frac{z}{2}. \tag{I.284}$$

Pour assurer un abaissement de température plus important on doit utiliser des dispositifs à plusieurs étages de réfrigération.

Lorsqu'un thermoélément est parcouru par un courant électrique une jonction se refroidit (par effet Peltier), tandis que la température de l'autre jonction s'élève (toujours par effet Peltier). Lorsque la tension appliquée atteint sa valeur optimum, le coefficient de performance d'échauffement est donné par

$$K = \frac{T}{T - T_0}\left(1 - 2\,\frac{M-1}{Tz}\right). \qquad (I.285)$$

Les avantages que peut offrir un échauffement thermoélectrique deviennent appréciables dès que $z > 2 \cdot 10^{-3}$, surtout si la différence $T - T_0$ est petite [1698]. L'utilisation pratique des effets thermoélectriques a permis de réaliser différents types d'installations énergétiques: des thermopiles, des dispositifs de chauffage (pompes de chaleur), des réfrigérateurs, des thermostats et des installations de conditionnement de l'air, etc.

Dans [1698] on trouvera une description détaillée des conditions d'utilisation de thermoéléments dans la technique de mesures, et dans la technologie de production de cristaux semiconducteurs.

Les dispositifs thermoélectriques à semiconducteurs

Plusieurs chapitres des ouvrages [1700] et [1701] ainsi que différents articles de revues [1702-1705] sont consacrés à la description des caractéristiques de différents dispositifs (réfrigérateurs domestiques, thermostats pour blocs radioélectriques, thermoéléments utilisés pour abaisser jusqu'à — 79 °C la température dans des volumes limités, hygromètres par condensation refroidis par thermoéléments, etc.).

I.14. Les porteurs de charge hors d'équilibre et les variations de conductibilité qu'ils déterminent

Notions sur les porteurs de charge hors d'équilibre

On entend par porteurs de charge d'équilibre les électrons et les trous libres qui apparaissent dans un cristal par suite du processus d'excitation thermique et qui sont en équilibre thermique avec le réseau.

En plus des porteurs d'équilibre, on peut faire apparaître dans tout cristal semiconducteur des porteurs excédentaires par une action extérieure, par exemple par illumination, par l'injection de porteurs à partir de contacts redresseurs, par application d'un champ électrique E intense (ionisation par choc), etc. Toutes ces actions, entraînant l'apparition de porteurs de charge excédentaires, accroissent l'énergie du gaz de porteurs, l'énergie thermique moyenne du réseau restant pratiquement inchangée. L'équilibre thermique entre le réseau et les porteurs se trouve donc rompu et c'est ce qui justifie le terme de porteurs hors d'équilibre que l'on utilise pour désigner les porteurs se trouvant dans ces conditions. Il est évident que dès que l'action extérieure donnant naissance à des porteurs excédentaires (illumination, injection, champs E forts, etc.) cesse, l'équilibre thermique entre le réseau et le gaz de porteurs doit être restauré au bcut d'un certain temps. En règle générale le nombre de porteurs hors d'équilibre n'est pas bien grand, de sorte que l'énergie excédentaire qu'ils transportent est petite devant l'énergie thermique du réseau. Le processus de rétablissement de l'état d'équilibre thermique entre le réseau et le gaz de porteurs consiste en une recombinaison des électrons et des trous hors d'équilibre, la température du réseau et donc la concentration d'équilibre de porteurs restant pratiquement inchangées. On peut donc considérer que la concentration totale de

porteurs (de type n ou de type p) est égale à la somme des concentrations de porteurs d'équilibre (n_0, p_0) et de porteurs excédentaires (Δn, Δp): $n = n_0 + \Delta n$, $p = p_0 + \Delta p$; la conductivité excédentaire (donc hors d'équilibre) est alors égale à $\Delta\sigma = e(u_n \Delta n + u_p \Delta p)$, puisque dans la majorité des cas la mobilité des porteurs à l'équilibre et des porteurs hors d'équilibre est la même.

Quel que soit le processus d'excitation, donc de génération de porteurs excédentaires, il s'accompagne toujours du processus inverse de leur recombinaison. A l'état stationnaire les taux de ces deux processus opposés sont exactement égaux, ce qui assure la constance dans le temps des concentrations Δn_{st} et Δp_{st}.

Distribution énergétique des porteurs excédentaires

Les porteurs hors d'équilibre générés par exemple par illumination du cristal par des photons d'énergie $E = h\nu$ peuvent posséder à l'instant initial une énergie notablement plus grande que l'énergie moyenne de réseau. Cependans du fait de l'interaction efficace de porteurs hors d'équilibre avec les phonons et les défauts du réseau cristallin, leur excédent d'énergie est rapidement dissipé et la température de ces porteurs devient égale à la température du réseau cristallin. Les calculs [1707] reproduits dans [1706] montrent qu'un porteur excédentaire arrive à dissiper une énergie ≈ 1 eV après $\approx 10^3$ collisions, ce qui pour une longueur moyenne de libre parcours $\bar{l} \approx 10^{-6}$ cm et une vitesse $v \approx 10^7$ cm/s correspond à un intervalle de temps $\approx 10^{-10}$ s. Or comme la durée de vie des porteurs hors d'équilibre dans les bandes d'énergie permises est comprise entre $\approx 10^{-2}$ et 10^{-8} s, pendant la majeure partie de leur existence dans la bande correspondante, ces porteurs se trouvent dans un état énergétique indiscernable de l'état des porteurs d'équilibre. On peut donc considérer que dans la majorité

des cas la distribution en énergies de porteurs d'équilibre et hors d'équilibre appartenant à une bande est la même.

Dans ce qui précède nous avons montré que pour $T =$ $=$ const la concentration de porteurs d'équilibre est déterminée de façon univoque par la position du niveau de Fermi. Il est bien souvent commode de caractériser les concentrations totales d'électrons et de trous d'un état hors d'équilibre par des « quasi-niveaux de Fermi », figurant dans les formules:

$$\left.\begin{aligned} n &= n_0 + \Delta n = Q_- e^{\frac{\mu_n}{kT}}, \\ p &= p_0 + \Delta p = Q_+ e^{-\frac{\mu_p + \Delta \mathscr{E}}{kT}}, \end{aligned}\right\} \qquad (I.286)$$

μ_n et μ_p sont les quasi-niveaux de Fermi pour les électrons et les trous.

Tandis qu'à l'état d'équilibre le niveau de Fermi pour les électrons et les trous se trouvant dans la bande permise correspondante ou sur les centres locaux est le même, les « quasi-niveaux de Fermi » pour les électrons et les trous dans les bandes v et c et sur les centres locaux sont différents. Il est donc évident que l'introduction de la notion de « quasi-niveaux de Fermi » est un procédé tout formel, mais commode pour désigner les concentrations d'électrons et de trous se trouvant dans les états énergétiques correspondants.

La distribution énergétique des porteurs hors d'équilibre se trouvant dans la bande d'énergie convenable ne se distingue pratiquement pas de la fonction de distribution de porteurs en équilibre statistique. Aussi les mobilités de porteurs hors d'équilibre, leurs probabilités de recombinaison et les autres caractéristiques se confondent en moyenne avec les caractéristiques correspondantes des porteurs d'équilibre. On peut donc s'attendre à ce qu'aussi bien pour les porteurs hors d'équilibre que pour les porteurs d'équilibre, la dégénérescence étant absente, soit applicable la relation d'Einstein $D = \frac{kT}{e} u$.

Considérons la recombinaison des électrons avec les trous, compte tenu de ce qu'on peut en trouver de plusieurs sortes dans un semiconducteur (trous libres dans la bande v, trous localisés sur différents niveaux d'impuretés, etc.). On peut montrer que dans le cas où un semiconducteur comporte des trous de k sortes, capables de capter les électrons, la durée de vie effective des électrons est déterminée par l'expression [1706]:

$$\tau = \frac{1}{\sum_k p_k v_{nk} q_{nk}}, \qquad (I.287)$$

où q_{nk} est la section de capture des trous de la sorte k pour les électrons; v_{nk} la vitesse des électrons par rapport à ces trous; p_k la concentration de trous de la sorte k.

On écrit quelquefois l'expression (I.287) sous la forme

$$\frac{1}{\tau_n} = \sum_k \frac{1}{\tau_{nk}}. \qquad (I.288)$$

On trouve une expression analogue pour les trous de la bande de valence.

La moyenne du produit de la section de capture par la vitesse étendue à tous les porteurs d'une bande donnée est appelée coefficient de recombinaison (ou de capture):

$$\overline{q_{pk} v_{pk}} = \gamma_{pk}; \quad \overline{q_{nk} v_{nk}} = \gamma_{nk};$$

$$\left.\begin{aligned} \tau_{nk} &= \frac{1}{\gamma_{nk} p_k}, \\ \tau_{pk} &= \frac{1}{\gamma_{pk} n_k}. \end{aligned}\right\} \qquad (I.289)$$

Les durées de vie τ_{nk} et τ_{pk} qui dépendent des concentrations p_k et n_k ne peuvent évidemment être considérées comme des constantes caractérisant le matériau et peuvent varier dans le temps, ainsi qu'avec les variations de température, d'illumination et d'autres facteurs externes.

Relaxation de la conductivité hors d'équilibre

Si on assure la génération de porteurs hors d'équilibre par illumination du cristal, la valeur stationnaire de la conductivité hors d'équilibre ne sera atteinte qu'au bout d'un certain temps après le début de l'illumination. Les variations (croissance ou déclin) de la conductivité hors d'équilibre qui accompagnent toutes les variations d'intensité d'illumination sont désignées sous le nom de relaxation de la conductivité hors d'équilibre. Etant donné que les composantes n et p de la conductivité hors d'équilibre $\Delta\sigma$ sont à tout moment proportionnelles aux concentrations excédentaires Δn et Δp, c'est la relaxation de ces concentrations qu'il importe d'étudier.

Sans entrer dans les détails des processus de recombinaison, nous nous contenterons d'examiner deux cas particulièrement importants de variation de Δn et de Δp avec le temps.

1. Le premier cas est celui de la recombinaison linéaire, que l'on observe lorsqu'il n'existe que des trous d'une seule sorte, avec lesquels recombinent les électrons hors d'équilibre dans les conditions où la concentration des trous est grande et pratiquement indépendante de l'illumination.

Il est facile de montrer que l'on doit avoir dans ce cas:

$$\Delta n = \tau\beta kI\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right), \qquad (I.290)$$

où τ est la durée de vie des porteurs minoritaires; β le rendement quantique; k le coefficient d'absorption de la lumière et I l'intensité luminaire.

Lorsque $t \to \infty$, $\Delta n = \tau\beta kI = \Delta n_{st}$.

La variation avec le temps de la concentration excédentaire, consécutive au début de l'illumination qui a produit $\Delta n_{st} = \tau\beta kI$ porteurs au sein du cristal, est donnée par

$$\Delta n = \Delta n_{st} \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} = \tau\beta kI \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}. \qquad (I.291)$$

Comme les « constantes de temps » des courbes de relaxation se confondent avec les durées de vie des porteurs hors d'équilibre, on peut dans le cas d'une recombinaison linéaire procéder à la détermination de τ à partir des courbes de relaxation de la conductivité hors d'équilibre.

2. Le cas de la recombinaison quadratique se réalise lorsque les concentrations de trous et d'électrons excédentaires sont égales, et le taux de recombinaison est alors: $\gamma \Delta n \Delta p = \gamma (\Delta n)^2$. Partant de l'expression $\frac{d}{dt}(\Delta n) = \beta k I - \gamma (\Delta n)^2$ (avec $I \neq 0$ et $I = 0$), on démontre que les courbes de relaxation en régime de croissance et en régime de déclin de la concentration hors d'équilibre se laissent décrire par les équations:

$$\Delta n = \sqrt{\frac{\beta k I}{\gamma}} \operatorname{th} t \sqrt{\gamma \beta k I} \text{ (montée)} \tag{I.292}$$

et

$$\Delta n = \sqrt{\frac{\beta k I}{\gamma}} \cdot \frac{1}{t \sqrt{\gamma \beta k I} + 1} \text{ (déclin).} \tag{I.293}$$

A la différence du cas de la recombinaison linéaire les courbes (I.292) et (I.293) sont asymétriques et on ne peut considérer dans ce cas la durée de vie comme une quantité constante, dont la valeur serait indépendante de I et constante pendant toute la durée du processus de relaxation. Dans le cas considéré la durée de vie moyenne des porteurs hors d'équilibre peut être définie à l'aide de l'équation (I.289):

$$\tau = \frac{1}{\gamma \Delta p}, \tag{I.294}$$

où Δp dépend de I et du temps t (en régime non stationnaire). La durée de vie instantanée τ que l'on définit ainsi a un sens précis correspondant à un instant donné [1708, 1709].

On peut donc dire que dans le cas d'une recombinaison non linéaire le processus de relaxation doit être caractérisé par un ensemble infini de valeurs de τ. Cependant parmi toutes ces valeurs il en est une qui présente un sens précis, c'est celle qui correspond au régime stationnaire

$$\tau_{st} = \frac{\Delta n_{st}}{\beta k I}. \tag{I.295}$$

On démontre [1706] que dans le cas d'une recombinaison quadratique

$$\tau_{st} = \frac{1}{\sqrt{\gamma \beta k I}} \tag{I.296}$$

et par conséquent $\Delta n_{st} \sim \sqrt{I}$; dans le cas d'une recombinaison linéaire $\tau_{inst} = \tau_{st} = \text{const}$ et donc $\Delta n_{st} = = \tau_{st} \beta k I \sim I$.

Diffusion et dérive des porteurs hors d'équilibre dans le cas d'une conduction monopolaire

Il arrive fréquemment que les porteurs hors d'équilibre sont répartis de façon non uniforme dans la masse du cristal. Une répartition non uniforme de ces porteurs peut résulter soit d'une génération non uniforme des porteurs, soit de la non-uniformité du cristal utilisé.

Considérons pour commencer un semiconducteur homogène (de type n par exemple) dans lequel le taux de génération de porteurs excédentaires est pour une raison ou une autre fonction des coordonnées. Dans ces conditions, la concentration de porteurs sera différente en différents points du cristal. La diffusion des particules chargées (électrons) qui en résulte doit perturber la neutralité électrique qui régnait dans le cristal homogène avant son illumination. Une charge d'espace ρ et un champ électrique interne E feront leur apparition. Le courant total j en un point quelconque du cristal illuminé d'une façon non uniforme peut être représenté à un instant quel-

conque par l'expression:

$$j = j_D + j_E = e\,(D\nabla n + unE). \qquad \text{(I.297)}$$

En régime stationnaire le courant total $j = 0$ puisqu'en tout point du cristal le courant de conduction est « compensé » par le courant de diffusion. A cet état stationnaire correspond une certaine répartition spatiale de porteurs de charge, de la charge d'espace et du champ électrique. Pour pouvoir les calculer on doit utiliser conjointement l'équation de diffusion, l'équation de Poisson,

$$\operatorname{div} E = \frac{4\pi\rho}{\varkappa} \qquad \text{(I.298)}$$

et l'équation de continuité pour les électrons de la bande de conduction

$$\frac{dn}{dt} = Q + \beta kI - \frac{n}{\tau} + \frac{1}{e}\operatorname{div} j, \qquad \text{(I.299)}$$

où Q est le taux de génération thermique; βkI le taux de génération par illumination; $\frac{n}{\tau}$ le taux de recombinaison; $\frac{1}{e}$ div j caractérise la variation de concentration des porteurs de charge dans un certain volume du cristal par suite de leur migration spatiale. Le système d'équations (I.297-I.299) permet de calculer les répartitions de n, ρ et E pour différents problèmes types. Dans [1706] on décrit en détail le problème de la diffusion unidimensionnelle de porteurs hors d'équilibre dans le cas où il existe une frontière nette entre la partie illuminée du cristal et la partie sous cache, cela dans le cas d'une faible intensité lumineuse lorsque $\Delta n \ll n_0$ et $\Delta p \ll p_0$.

Dans les cristaux où la conduction est monopolaire le déplacement de porteurs de charge est régi par deux processus: dérive et diffusion. Les temps de relaxation qui caractérisent ces processus sont donnés par les expressions:

$$\tau_{\text{dér}} = \frac{\varkappa}{4\pi\sigma_0}; \quad \tau_{\text{diff}} = \frac{L^2}{D}, \qquad \text{(I.300)}$$

où $\varkappa$ est la constante diélectrique, σ_0 la conductivité d'équilibre, L la longueur de la région à concentration variable.

Comme la vitesse de relaxation totale est déterminée par la contribution du processus dont le temps caractéristique est le plus court, le processus de diffusion ne joue un rôle notable que lorsque $\tau_{\text{diff}} \ll \tau_{\text{dér}}$, donc pour

$$L \lessgtr \sqrt{\frac{\varkappa D}{4\pi\sigma_0}} = \sqrt{D\frac{\varkappa kT}{4\pi e^2 n_0}} = l_{\text{écr}} \text{ (puisque } D = \frac{kT}{e}u\text{), où}$$

$$l_{\text{écr}} = \sqrt{\frac{\varkappa kT}{4\pi e^2 n_0}} \qquad \text{(I.301)}$$

est la longueur de l'effet d'écran de Debye, qui caractérise l'extension de la zone de charge d'espace se trouvant à proximité de la ligne de séparation de deux régions renfermant des concentrations différentes de porteurs. Sur une distance égale à $l_{\text{écr}}$ la concentration de porteurs hors d'équilibre diminue de e fois lorsqu'on avance de la frontière entre la région illuminée et la région écrantée à l'intérieur de cette dernière région [1710, 1711].

Comme $l_{\text{écr}} = \sqrt{D\frac{\varkappa}{4\pi\sigma_0}} = \sqrt{D\theta}$ où $\theta = \frac{\varkappa}{4\pi\sigma_0}$ a la dimension du temps et détermine le temps requis pour que les porteurs diffusent sur une longueur égale à $l_{\text{écr}}$; θ est appelée constante de temps de Maxwell; cette constante détermine le temps requis pour que s'établisse l'équilibre entre les processus de diffusion et de dérive.

Diffusion, dérive et durée de vie de porteurs hors d'équilibre dans le cas d'une conduction ambipolaire

Dans le cas d'une conduction monopolaire, les porteurs de charge ne peuvent se déplacer par diffusion sur de grandes distances du fait des forces d'attraction électrostatiques qui les retiennent auprès des charges immo-

biles de signe opposé. Dans le cas où la conduction est ambipolaire les porteurs qui diffusent peuvent entraîner dans le processus de diffusion les porteurs de charge de signe opposé dont la présence dans le cas monopolaire entravait la diffusion des porteurs. Dans le cas ambipolaire la diffusion des porteurs peut s'étendre sur de grandes distances, limitées uniquement par leur mobilité et leur durée de vie.

Dans le cas d'une conduction ambipolaire à laquelle participent des électrons et des trous, les concentrations de ces porteurs dans un élément de volume donné peuvent varier non seulement du fait de la diffusion et de la dérive des porteurs, mais aussi du fait de la génération et de la recombinaison des porteurs de charge.

Il est évident que dans les conditions de l'équilibre thermodynamique ces deux derniers processus se balancent mutuellement. Si cependant l'état d'équilibre thermodynamique est perturbé par l'introduction dans une région donnée du cristal de quantités égales d'électrons et de trous excédentaires, par illumination du cristal par exemple, tant que la charge d'espace ne s'est pas encore constituée, la relaxation est déterminée par la diffusion des porteurs des deux types. Or les coefficients de diffusion des électrons et des trous sont en règle générale différents (à $T \approx 300$ K pour Ge : $D_n \approx 97$ cm²/s, $D_p \approx$ ≈ 44 cm²/s [1313], pour Si : $D_n \approx 31$ cm²/s; $D_p \approx$ ≈ 13 cm²/s [1712]), ce qui contribue à la constitution de charges d'espace dont le champ électrique ralentira le déplacement des particules rapides et accélérera celui des particules lentes. Le déplacement collectif des charges de signes opposés présente les caractéristiques d'une diffusion dont le coefficient de diffusion ambipolaire est

$$D = (n_0 + p_0) \frac{D_n D_p}{D_n n_0 + D_p p_0} \qquad \text{(I.302)}$$

où n_0, p_0 sont les concentrations d'équilibre d'électrons et de trous.

Dans le cas général l'inégalité des concentrations d'électrons et de trous (déterminée par la présence dans le réseau cristallin de donneurs et d'accepteurs) fait apparaître des conditions très particulières pour les processus de diffusion ambipolaire de porteurs de charge dans les semiconducteurs. Ce processus de diffusion ambipolaire est rendu encore plus compliqué par le piégeage des porteurs sur des niveaux-pièges.

Dans le cas où on crée dans un semiconducteur des porteurs minoritaires excédentaires (par injection de trous dans n-Ge à partir d'une jonction p-n par exemple), la charge d'espace correspondante est neutralisée par les porteuts majoritaires au bout d'un temps $\frac{\varkappa}{4\pi\sigma_{maj}}$; pendant cet intervalle de temps l'excédent de concentration de porteurs minoritaires reste pratiquement invariable puisque $\frac{\varkappa}{4\pi\sigma_{min}} \gg \frac{\varkappa}{4\pi\sigma_{maj}}$. Cela assure les conditions d'une quasi-neutralité dans lesquelles la diffusion de porteurs minoritaires procède comme une diffusion de particules neutres, que la présence de champs s'opposant aux processus de diffusion n'altère pas. On peut donc considérer que la diffusion ambipolaire se produit dans les conditions suivantes: $D \approx D_p$ si $n_0 \gg p_0$ ou bien $D \approx$ $\approx D_n$ si $p_0 \gg n_0$.

Influence d'un champ électrique sur la diffusion de porteurs de charge dans les semiconducteurs

En présence d'un champ électrique les porteurs minoritaires dérivent dans celui-ci comme le font usuellement les particules chargées, mais ne créent cependant pas de charge d'espace dans les régions du cristal où ils apparaissent (cela du fait d'une redistribution de porteurs majoritaires qui s'effectue en un laps de temps égal à $\frac{\varkappa}{4\pi\sigma_{maj}}$).

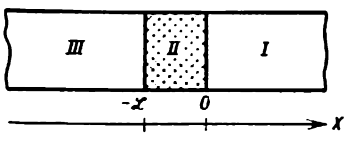


Fig. I.76

Nous illustrerons le problème de la diffusion et de la dérive de porteurs minoritaires en considérant un échantillon d'une longueur suffisante pour que les régions I et III soient obscurcies et la région II uniformément illuminée par une lumière faiblement absorbée (fig. I.76); on admettra que la concentration Δn de porteurs minoritaires est petite devant la concentration de porteurs majoritaires, que leur durée de vie est la même en tous points du cristal et que le champ électrique E appliqué à l'échantillon est constant.

En résolvant dans le cas du régime stationnaire $\left(\frac{\partial \Delta n}{\partial t}=0\right)$ les équations:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\partial}{\partial t}\Delta n = k\beta I - \frac{\Delta n}{\tau} + \frac{1}{e}\frac{\partial j}{\partial x} && (a)\\ &j = eD\frac{\partial}{\partial x}\Delta n + eunE && (b)\end{aligned}\right\} \tag{I.303}$$

on démontre [1706] que la distribution de Δn dans les différentes régions du cristal peut être décrite par les expressions suivantes [1713, 1714]: dans la région I ($0 \leqslant x \leqslant +\infty$)

$$\Delta n = \tau\beta kI \frac{l_1}{l_1+l_2}\left(1-e^{-\frac{\mathscr{L}}{l_1}}\right)e^{-\frac{x}{l_1}} = \text{const}\cdot e^{-\frac{x}{l_1}}, \tag{I.304}$$

dans la région II ($-\mathscr{L} \leqslant x \leqslant 0$)

$$\Delta n = \tau\beta kI \frac{l_1}{l_1+l_2}\left[l_1\left(1-e^{-\frac{\mathscr{L}+x}{l_1}}\right)+l_2\left(1-e^{\frac{x}{l_2}}\right)\right], \tag{I.305}$$

dans la région III ($-\infty \leqslant x \leqslant -\mathscr{L}$)

$$\Delta n = \tau\beta k I \frac{l_1}{l_1+l_2}\left(e^{\frac{\mathscr{L}}{l_1}}-1\right)e^{\frac{x}{l_1}} = \text{const}\cdot e^{\frac{x}{l_1}}, \quad (\text{I}.306)$$

avec

$$l_1 = \frac{2l_D^2}{\sqrt{l_E^2+4l_D^2}-l_E} = \frac{2l_D^2}{l_E}\cdot\frac{1}{\sqrt{1+4\left(\frac{l_D}{l_E}\right)^2}-1}; \quad (\text{I}.307)$$

$$l_2 = \frac{2l_D^2}{\sqrt{l_E^2+4l_D^2}+l_E} = \frac{2l_D^2}{l_E}\cdot\frac{1}{\sqrt{1+4\left(\frac{l_D}{l_E}\right)^2}+1} \quad (\text{I}.308)$$

Les grandeurs l_1 et l_2 jouent le rôle de « constantes de déplacement » caractérisant simultanément la diffusion et la dérive. Lorsque le champ est nul ($l_E = uE\tau = 0$) on a $l_1 = l_2 = l_D = \sqrt{D\tau}$. La longueur du déplacement par diffusion détermine la région à l'intérieur de laquelle se manifeste la diffusion (et joue donc un rôle analogue à celui de la longueur de l'effet d'écran dans la diffusion monopolaire).

Lorsque $l_E \gg l_D$, donc dans le cas où la dérive des porteurs dans le champ est le processus prédominant, on tire de (I.307) et de (I.308) la relation

$$l_1 \cong l_E = \tau u E; \quad (\text{I}.309)$$

$$l_2 \cong \frac{l_D^2}{l_E} = \frac{D}{u}\frac{1}{E} = \frac{kT}{e}\frac{1}{E}. \quad (\text{I}.310)$$

Un examen de ces relations montre qu'à mesure que E croît le maximum dans la répartition $\Delta n(x)$ se déplace dans le sens de la dérive des porteurs minoritaires, donc vers une des frontières délimitant la région illuminée, mais la hauteur du maximum diminuera constamment. La diffusion de porteurs dans un champ électrique a été également traitée dans [1715-1717].

Le comportement très spécifique des porteurs minoritaires dans les cristaux semiconducteurs a déterminé

l'élaboration de plusieurs procédés efficaces d'étude des propriétés des semiconducteurs, notamment la détermination de paramètres aussi importants que le sont la durée de vie de porteurs minoritaires (longueur de diffusion), la vitesse de dérive, etc, qui sont décrits en détail dans [1706].

I.15. Les phénomènes de contact à l'interface métal-semiconducteur

Notions de la théorie diffusionnelle de redressement

On trouvera un exposé détaillé de la théorie diffusionnelle de redressement dans les monographies [1718, 61, 612]. Dans ce qui suit nous n'exposerons que les idées générales et les principaux résultats de cette théorie. Posons que la couche d'arrêt apparaissant à la frontière entre un métal et un semiconducteur soit due à la différence de potentiels de contact entre ces deux corps. La théorie diffusionnelle est applicable lorsque la longueur de libre parcours de l'électron l est beaucoup plus petite que l'épaisseur l_D de la couche d'arrêt. On peut montrer (voir par ex. [612]) que dans ce cas le courant traversant l'interface métal-semiconducteur est donné par l'expression :

$$j = j_0 [e^{\frac{eV}{kT}} - 1] \qquad (I.311)$$

Cette équation montre que lorsque V est positive (le semiconducteur est connecté au pôle moins de la source), le courant croît rapidement avec la tension, tandis que dans le sens inverse, la résistance de la couche d'arrêt augmentant avec la tension appliquée, le courant ne croît que fort lentement avec la tension. Cette théorie de redressement est appelée théorie diffusionnelle parce que dans la description du mouvement des porteurs de

charge dans la couche d'arrêt on utilise l'équation de diffusion (I.303, *b*).

La formation d'une couche d'arrêt dans une région superficielle du cristal n'est pas nécessairement liée à une différence de travaux d'extraction des électrons du métal et du semiconducteur. Dans certains cas la couche d'arrêt peut être formée par les charges électriques localisées par des états de surface [1719]. Dans ce dernier cas la barrière superficielle est indépendante de la nature du métal en contact avec le semiconducteur.

Théorie diode de redressement

La théorie de redressement utilisant l'équation de diffusion cesse d'être applicable aux semiconducteurs à grande mobilité de porteurs (par exemple *n*-Ge) dont la longueur de libre parcours est beaucoup plus grande que l'épaisseur de la couche d'arrêt; dans ces conditions la couche d'arrêt est traversée par les porteurs sans que ceux-ci y soient diffusés, et s'y comportent donc comme un électron se déplaçant dans l'espace interélectrode d'une diode à vide. La relation courant-tension s'exprime dans ce cas par la formule

$$j=\frac{1}{4}en_1\bar{v}\left(e^{\frac{eV}{kT}}-1\right), \qquad (I.312)$$

où $n_1 = n_0 e^{-\frac{\varphi_0}{kT}}$ est la concentration d'équilibre des électrons auprès de la frontière métal-semiconducteur; $\bar{v} = (8kT/\pi m^*)^{1/2}$, la vitesse moyenne des porteurs d'équilibre.

Les couches d'arrêt qui sont régies par la théorie diode sont dites minces, tandis que celles régies par la théorie diffusionnelle, couches épaisses. Comme cette distinction est fondée sur la valeur du rapport de l'épaisseur de la couche à la longueur de libre parcours, à épaisseurs (géométriques) égales, la couche d'arrêt sera

mince dans un semiconducteur à haute mobilité et épaisse dans un semiconducteur à faible mobilité. C'est donc selon la valeur de ce rapport que l'une ou l'autre de ces théories sera valable dans chaque cas concret. Dans les deux cas la dépendance du courant de la tension dans le sens direct est décrite par une relation de la forme $j \sim \sim (e^{\frac{eV}{kT}} - 1)$; cependant dans le sens inverse cette dépendance pour une couche de barrage mince, où la théorie diode est valable, se traduit par une saturation du courant $I_s = \frac{1}{4} en_1 \bar{v}$ et pour une couche épaisse le courant croît proportionnellement à $V^{1/2}$.

Théorie de la couche d'absorption

Le champ électrique régnant dans une région d'épaisseur d séparant le métal du semiconducteur, lorsque ceux-ci sont à l'état d'équilibre, est égal à

$$E_0 = 4\pi q_0, \qquad (I.313)$$

où q_0 est la charge par unité de surface de la frontière métal-semiconducteur.

La différence de potentiels correspondante est:

$$V_0 = E_0 d. \qquad (I.314)$$

Si la concentration de donneurs ionisés se trouvant dans le semiconducteur est $N_d = n$, la constante diélectrique étant $\varkappa$, on démontre [609] que l'épaisseur de la zone de charge d'espace localisée dans le semiconducteur s'exprime par

$$l = -\varkappa d + \sqrt{\varkappa^2 d^2 + \frac{U\varkappa}{2\pi e n}}, \qquad (I.315)$$

où $U = V_k \pm V$ est la différence de potentiel totale appliquée à la couche d'arrêt. Lorsque $l \gg d$ on tire de

(I.315):

$$U = V_k \pm V = \frac{2\pi n e l^2}{\varkappa}$$

et donc

$$l = \left[\frac{\varkappa (V_k \pm V)}{2\pi n e} \right]^{1/2}, \qquad (I.316)$$

et

$$q_0 = nel. \qquad (I.317)$$

Ceci montre qu'aussi bien l'épaisseur de la couche d'arrêt que sa charge sont proportionnelles à la racine carrée de la tension appliquée. Si donc l'épaisseur de la zone de charge d'espace est inférieure à la longueur moyenne de libre parcours, le courant sera indépendant de l'épaisseur de la couche et l'étude de l'effet redresseur de ce contact sera efficacement traitée par la théorie diode. Dans le cas opposé (donc lorsque l est notablement plus grande que la longueur de libre parcours) la résistance différentielle de la couche d'arrêt physique doit croître avec la tension appliquée (à la différence de la couche d'arrêt chimique, dont une des caractéristiques est que le courant se sature, la tension croissant).

La jonction *p-n*

Une jonction *p-n* se forme à la frontière de deux semiconducteurs se distinguant par leur type de conductibilité. Les jonctions *p-n* constituent la base de fonctionnement de nombreux dispositifs à semiconducteurs.

Les jonctions *p-n* que l'on utilise dans les applications pratiques occupent une certaine région au sein d'un cristal dans laquelle on observe une transition progressive d'une conductibilité de type *p* à une conductibilité de type *n*. On sait qu'une simple mise en contact de deux cristaux, l'un de type *p* et l'autre de type *n*, ne permet pas de réa-

liser une vraie jonction *p-n* (c'est-à-dire présentant de bonnes caractéristiques) du fait d'états de surface et d'autres imperfections des surfaces réelles [1719].

Puisque la concentration de trous est plus grande que la région de type *p*, ils tendent à diffuser dans la région de type *n*. Le champ électrostatique qui se forme au cours du processus de diffusion s'oppose à la poursuite de la diffusion des trous vers la région *n* (ainsi que des électrons dans la région de type *p*). L'apparition d'une barrière de potentiel accompagnant l'établissement d'un état d'équilibre répond à la condition que la position du niveau de Fermi soit la même dans les régions d'un cristal caractérisées par des conductibilités de type différent.

Dans [1721] on expose en détail la procédure utilisée pour déterminer la répartition spatiale d'équilibre du potentiel dans la zone de la jonction *p-n*.

Considérons une jonction *p-n* aux bornes de laquelle est appliquée dans le sens direct ou dans le sens inverse une certaine différence de potentiel. La fig. I.77 représente la répartition d'électrons et de trous ainsi que le diagramme énergétique d'une jonction *p-n* polarisée en fonction de la coordonnée [6].

La fig. I.77, *f* montre que lorsqu'on applique à une jonction *p-n* une tension inverse, la hauteur de la barrière de potentiel augmente. Dans ce sens de polarisation il suffit d'appliquer une différence de potentiel de quelques dixièmes de volt pour faire cesser le passage de trous de la région *p* vers la région *n*, bien que le flux de trous allant de la région *n* vers la région *p* reste pratiquement le même qu'avant l'application de la différence de potentiel (fig. I.77, *d*); ce flux ne dépend presque pas de la tension appliquée. Pour cette même raison le courant inverse arrive à saturation lorsque V augmente. Des considérations analogues sont valables lorsqu'on considère le comportement des électrons.

Lorsqu'on applique une tension dans le sens direct la hauteur de la barrière de potentiel diminue et, par

conséquent, le courant de trous dirigé vers la région n augmente fortement.

En considérant le modèle de jonction représenté fig. I.77 le courant de trous résultant peut être représenté par la formule [1721]:

$$I_p = I_{ps}\left[\exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1\right], \qquad \text{(I.318)}$$

V étant la différence de potentiel appliquée à la jonction p-n (V positive correspond au sens direct). La valeur de

$$I_{ps} = \frac{ep_n D_p}{\sqrt{D_p \tau_p}} \qquad \text{(I.319)}$$

n'est déterminée que par les caractéristiques du matériau de type n, puisque p_n, τ_p et D_p représentent respectivement la concentration, la durée de vie et le coefficient de

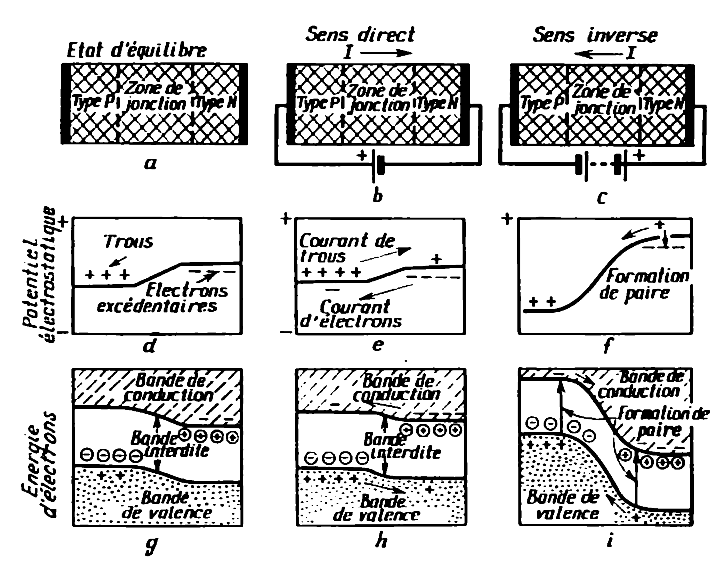


Fig. I.77

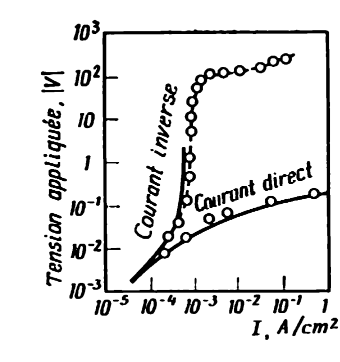


Fig. I.78

diffusion de trous dans la région n; I_{ps} ne dépend donc pas des caractéristiques du matériau p.

Des équations analogues sont valables pour le flux d'électrons. Il est cependant facile de s'assurer que si la concentration de trous dans la région p est notablement plus grande que la concentration d'électrons dans la région n, I_{ns} doit être plus petit que I_{ps} et le courant traversant la jonction p-n sera essentiellement un courant de trous.

La fig. I.78 tirée de la monographie [6] représente une caractéristique courant-tension typique d'une jonction p-n. Les courbes en trait plein correspondent aux résultats du calcul selon la formule (I.318). Si l'on exclut la région de fortes tensions inverses, les résultats du calcul sont quantitativement conformes aux données expérimentales.

La capacité de jonction (propriété HF de jonctions p-n)

La question de la capacité de jonction p-n présente un immense intérêt pratique du fait que les dispositifs fonctionnant sur la base de jonctions sont en règle générale utilisés dans des circuits à courants alternatifs.

Une jonction p-n peut être considérée comme un « condensateur » constitué par des « électrodes » (régions n et p) séparées par une couche « isolante » (régions de forte résistivité). On démontre [32] que pour $N_A \gg N_D$ la capacité de jonction est

$$C_b \cong \frac{\varkappa^{1/2} e N_D^{1/2}}{(2\Delta\mathscr{E})^{1/2}}, \qquad \text{(I.320)}$$

$\Delta\mathscr{E}$ est la largeur de bande interdite, $\varkappa$ la constante diélectrique, e la charge de l'électron et N_D la concentration de centres donneurs.

Lorsqu'on applique une tension inverse la conductibilité de la jonction *p-n* est très petite et de ce fait la capacité doit jouer un rôle important (dans les circuits à courants alternatifs) et on doit en tenir compte tant dans les applications pratiques que dans les recherches.

Il existe un autre effet encore qui apporte sa contribution à l'impédance de la jonction *p-n*: comme le processus de diffusion d'électrons et de trous manifeste une certaine inertie on doit observer un effet d'accumulation de charges, qui donne lieu à l'apparition d'une capacité supplémentaire dite de diffusion C_d, qui est « branchée » en parallèle sur la capacité C_b. Donc dans le cas de signaux alternatifs $V = V_0 e^{i\omega t}$ la composante réactive de la conductibilité d'une jonction *p-n* sera déterminée par la grandeur

$$i\omega\,(C_b + C_d).$$

Pour relever la limite haute fréquence des diodes à jonction *p-n* il importe:

1) de réduire τ de porteurs minoritaires dans les régions p et n (ce qui revient à relever leur taux de recombinaison) afin que ces porteurs minoritaires ne rebroussent pas chemin pendant la demi-période négative de la tension; on arrive au résultat requis par le dopage du cristal par des impuretés qui relèvent le taux de recombinaison de porteurs minoritaires;

2) diminuer la superficie active de la diode;

3) diminuer la résistance de la masse du cristal utilisé afin que la chute de tension soit en majeure partie localisée sur la jonction *p-n* elle-même.

On trouve dans les publications des descriptions de diodes à jonction capables de fonctionner à des fréquences supérieures à 500 MHz.

On se heurte à de grosses difficultés lorsqu'on cherche à mesurer la capacité de jonctions à contacts ponctuels; cela tient à la petitesse de ces capacités qui est de l'ordre de $\leqslant 10^{-12}$ F. La capacité de jonctions *p-n* planes peut être mesurée par des techniques bien mises au point [1722].

Les jonctions n^+-n et p^+-p

Lorsqu'une partie d'un cristal semiconducteur est dopée beaucoup plus fortement que l'autre par une impureté qui communique à ces deux parties un type donné de conductibilité, la frontière toute conventionnelle entre ces parties du cristal (renfermant des concentrations très différentes de l'impureté) constitue ce qu'on appelle une jonction n^+-n ou p^+-p selon le type de conductibilité du cristal. La fig. I.79, *a* représente les positions relatives des bords de bandes d'énergies des régions n^+ et n et la fig. I.79, *b* représente la variation correspondante du potentiel électrostatique. Posons que la région I renferme une concentration d'impureté beaucoup plus grande que la région II, $N_{DI} \gg N_{DII}$ (on admet que $N_D \equiv n_e$). Les concentrations de porteurs de charge

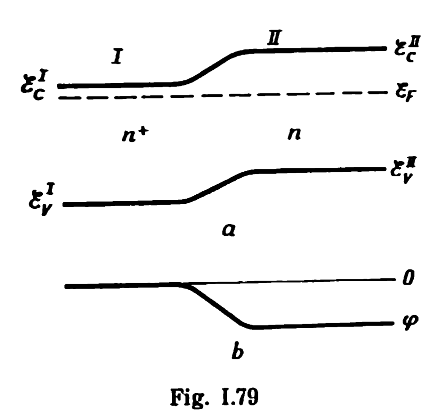


Fig. I.79

dans les régions I et II sont définies par:

$$\left.\begin{aligned} n_{\mathrm{I}} &= N_c \exp\left(-\frac{E_c^{\mathrm{I}} - E_F}{kT}\right), \\ n_{\mathrm{II}} &= N_c \exp\left(-\frac{E_c^{\mathrm{II}} - E_F}{kT}\right). \end{aligned}\right\} \quad \text{(I.321)}$$

Comme, d'autre part,

$$\varphi_2 - \varphi_1 = -\frac{1}{e}(E_c^{\mathrm{II}} - E_c^{\mathrm{I}}) \quad \text{(I.322)}$$

on tire de (I.321)

$$\varphi_2 - \varphi_1 = -\frac{kT}{e} \ln \frac{n_{\mathrm{I}}}{n_{\mathrm{II}}}, \quad \text{(I.323)}$$

si on pose que dans la région I — $\varphi_1 = 0$, on obtient l'allure de variation du potentiel représenté fig. 1.79, *b*. Dans les jonctions n^+-n et p^+-p on ne trouve aucune région dont la résistivité serait plus grande que partout ailleurs comme c'est le cas de jonction *p*-*n*. Les jonctions p^+-p et n^+-n sont largement utilisées en qualité de contacts chaque fois qu'il est nécessaire d'éviter l'injection de porteurs minoritaires dans le cristal, comme c'est le cas notamment dans les expériences où celui-ci est soumis à l'action de champs électriques intenses. Ce type de jonctions peut être utilisé également dans les expériences portant sur l'exclusion de porteurs de charge [1723].

Les jonctions n^+-n et p^+-p que l'on utilise dans la construction de certains types de transistors contribuent à élever notablement l'amplification de courant [1724].

La théorie quantitative du fonctionnement des jonctions n^+-n et p^+-p a été développée en détail dans [1725].

L'effet d'une répartition uniforme de porteurs injectés dans des cristaux semiconducteurs comportant un faible gradient de résistivité

Considérons un cristal de n-Ge par exemple dans lequel on observe un gradient de ρ déterminé par une répartition uniformément inhomogène de l'impureté de dopage. Posons que la résistivité de l'échantillon ayant la forme d'un parallélépipède beaucoup plus long que large soit égale à 10-15 $\Omega \cdot$cm à $T \approx 300$ K; les contacts déposés sur les faces terminales de l'échantillon sont ohmiques. Supposons que dans la partie centrale de l'échantillon assez éloignée des contacts on trouve une région où $\nabla\rho > 0$. En concrétisant le signe du gradient de ρ nous signalons que $\rho_g < \rho_d$, ρ_g étant la résistivité de la partie gauche et ρ_d la résistivité de la partie droite de la région inhomogène de l'échantillon.

Etant donné que dans les conditions isothermes la relation $n \cdot p = n_i^2 =$ const doit être variable en tout point de l'échantillon, on peut écrire $n_g \cdot p_g = n_d \cdot p_d =$ $=$ const et encore $\frac{n_g}{n_d} = \frac{p_d}{p_g} = \frac{\rho_d}{\rho_g}$. Mais puisqu'on s'est imposé la condition $\frac{\rho_d}{\rho_g} > 1$ on doit avoir $\frac{p_d}{p_g} > 1$ et donc $p_d > p_g$. Chacune des concentrations p_d et p_g correspond à l'équilibre dans la partie correspondante de l'échantillon. Cette situation simple sera radicalement modifiée si on applique à l'échantillon un champ électrique E dirigé par exemple de la droite vers la gauche (« + » est à droite). Les porteurs minoritaires (p_d) entraînés par le champ E seront transportés dans la partie gauche de l'échantillon et s'y trouveront hors d'équilibre, i.e. seront excédentaires par rapport à la concentration p_g de porteurs minoritaires d'équilibre qui s'y trouvaient déjà avant l'application du champ. L'augmentation de la concentration de porteurs minoritaires dans la partie gauche de l'échantillon assurée par l'arrivée

de porteurs hors d'équilibre (qui y sont injectés par le champ extérieur appliqué de la partie droite dans la partie gauche) doit nécessairement entraîner une augmentation de σ. Si on inverse le signe de E on observera une augmentation de ρ_g par rapport à sa valeur en l'absence de champ. Des mesures précises de ρ réalisées par exemple par un procédé de compensation doivent permettre de constater une différence entre les tensions relevées entre les sondes lorsqu'on inverse le sens du courant ($\pm I$) traversant l'échantillon, son intensité étant la même dans les deux cas. La variation de ρ dans la partie du cristal située entre les sondes de mesure résultant d'une injection (pour $+ I$) ou d'une exclusion (pour $- I$) de porteurs minoritaires se manifestera par une augmentation ou une diminution de la chute de tension entre les sondes ; l'observateur interprétera ce changement comme la superposition (addition ou soustraction) à la différence de potentiel déterminée par la résistance d'une certaine f.é.m. qui apparaît lorsque le courant I traverse la région où est établi le $\nabla\rho$ (il serait plus correcte de dire que la f.é.m. apparaît en présence d'un E extérieur appliqué). Cette f.é.m. supplémentaire pourrait être appelée f.é.m. d'injection répartie, sans oublier pourtant que la cause profonde de l'effet réside dans la variation de ρ déterminée par l'injection (ou l'exclusion) de porteurs minoritaires.

Pour la première fois et presque simultanément l'effet de l'injection répartie a été décrit dans [585] et [586]. La variation de la chute de tension dans la région comprise entre les sondes est donnée par l'expression [589] :

$$E^* = 4u_-u_+(u_- + u_+)\ln_i^2\tau\rho^3\frac{d\rho}{dx}I^2, \qquad (I.324)$$

où $n_i^2 \sim \exp\left(-\frac{\Delta\mathscr{E}}{kT}\right)$; $\Delta\mathscr{E}$ est la largeur de la bande interdite. En remarquant que $E^*\,|_{I=\mathrm{const}} \sim \left[\exp\left(-\frac{\Delta\mathscr{E}}{kT}\right)\right]$ et en tenant compte de ce que la température de l'échantillon

peut être légèrement élevée par le courant, on pourrait attribuer la forme exponentielle de la dépendance E^* (I) que fournit l'expérience [587] à un léger écart aux conditions isothermes requises. Cette hypothèse a été confirmée par les résultats d'expériences réalisées dans des conditions strictement isothermes [588].

Dans [590, 591] on présente les résultats d'études de l'injection répartie dans les conditions de champs E forts; les effets parasites qui apparaissent dans les sondes de Hall et d'autres dispositifs à semiconducteurs du fait de l'injection répartie ont été analysés dans la monographie [594] et dans les publications auxquelles celle-ci se réfère.

Les dispositifs à semiconducteurs

Sans les progrès réalisés dans la technologie de matériaux semiconducteurs, on n'aurait pu enregistrer les succès remportés dans l'élaboration de diodes et de triodes modernes.

Ne disposant pas de ces diodes et de ces triodes on n'aurait pu élaborer et fabriquer les ordinateurs et toutes sortes de machines cybernétiques, qui forment aujourd'hui la base de l'automation, celle-ci déterminant les progrès dans les branches de l'énergie nucléaire, les techniques cosmiques, etc.

Si les propriétés des jonctions *p-n* étaient inconnues il n'aurait pas été possible de mettre à la disposition des sciences et des techniques différents dispositifs laser à semiconducteurs, dont les possibilités d'application sont illimitées.

Les informations relatives au fonctionnement et aux caractéristiques de dispositifs à semiconducteurs, dont les plus importants sont les diodes et les triodes, sont renfermées dans de nombreux ouvrages spécialisés [1726-1735]. Nous donnons ci-dessous un bref aperçu de certains dispositifs à semiconducteurs.

Les diodes de puissance (*les valves à semiconducteurs*) sont utilisées pour redresser les courants alternatifs basse fréquence. Elles doivent pouvoir supporter l'application de grandes tensions inverses, présenter de petits courants inverses, mais des courants forts dans le sens direct. Pour que le courant inverse puisse être suffisamment petit, les jonctions *p-n* doivent être produites dans un matériau à grands $\Delta\mathscr{E}$ et τ_p. Pour pouvoir réaliser une diode à forte tension de claquage on utilise des cristaux de forte résistivité; un courant important dans le sens direct correspondant à une faible chute de tension peut être obtenu en utilisant des jonctions *p-n* de grande superficie et à faible épaisseur de leur base.

Diodes hautes fréquences (*pulsées*). Les dispositifs à semiconducteur de cette classe sont largement utilisés en radiotechnique et dans les machines à calculer électroniques, où ils assument les fonctions de détecteurs, de mélangeurs, d'éléments actifs de circuits d'impulsions, etc. Le fonctionnement de ces diodes est basé sur la non-linéarité des caractéristiques courant-tension des jonctions *p-n*, ce qui permet de les utiliser à des fréquences de plusieurs centaines de MHz ou en régime d'impulsions d'une durée de 10^{-8}-10^{-9} s. Ces diodes se caractérisent par de très faibles capacités de charge et de diffusion ainsi que par une faible résistance de base r_b. Pour la fabrication de diodes HF modernes on utilise généralement du Ge et du Si d'une résistivité $\rho \approx 10^{-1}$-$10\ \Omega\cdot$cm, par la méthode du soudage par impulsion d'une pointe métallique à un cristal semiconducteur de type *n*; les jonctions *p-n* de faible superficie sont délimitées par le procédé « mésa ». Pour obtenir une faible épaisseur de base dans les structures « mésa » on les soumet à une attaque électrochimique.

Les diodes UHF à semiconducteurs sont utilisés pour la détection de signaux faibles, en qualité de mélangeurs dans les récepteurs UHF superhétérodynes, enfin en qualité de générateurs d'harmoniques. Pour toutes ces appli-

cations la capacité des diodes doit être encore plus petite que dans le cas de diodes HF ($\approx 10^{-2}$ pF).

Pour la fabrication de diodes UHF on utilise des cristaux de Ge, Si ou de GaAs de type *n*; les jonctions sont produites par soudage par impulsion d'une pointe métallique à un matériau pur et non pas dopé comme pour les diodes HF. La région *p* de la jonction se forme sous la pointe métallique par suite de l'apparition de défauts de structure du type dislocations. La constante de temps de ces diodes est égale à $\simeq 10^{-10}$-10^{-11} s. Pour diminuer r_b de ces diodes UHF on utilise des cristaux de faible résistivité $\rho \approx 5$-$6 \cdot 10^{-3}$ $\Omega \cdot$cm; or, cela donne lieu à une augmentation de la capacité de charge des diodes. Pour concilier une faible r_b et une faible C_{charge} on dépose par évaporation sous vide sur un cristal de faible résistivité une mince couche de semiconducteur de forte résistivité et on forme le contact avec cette dernière. La couche de barrage qui se forme alors est assez épaisse (donc C_{charge} est faible). Ces diodes sont dites diodes épitaxiales. La forme de la caractéristique courant-tension de diodes UHF fonctionnant en régime de détecteurs quadratiques détermine leur sensibilité, i.e. la valeur du rapport courant redressé de court-circuit à la puissance absorbée; si la diode fonctionne en qualité de mélangeur, la forme de cette caractéristique détermine les pertes de conversion (rapport de la puissance du signal de fréquence intermédiaire à la puissance incidente), et lorsqu'elles sont utilisées dans les générateurs d'harmoniques elles caractérisent le rapport de la puissance de l'harmonique générée à celle de l'harmonique principale.

Les diodes-tunnel utilisent des cristaux de semi-conducteurs dégénérés ($\rho \approx 10^{-3}$-10^{-4} $\Omega \cdot$cm). La caractéristique courant-tension des diodes-tunnel présente une partie comprise entre pic et vallée. Comme le transfert de charges par effet tunnel, qui détermine cette forme de la caractéristique courant-tension de ce type parti-

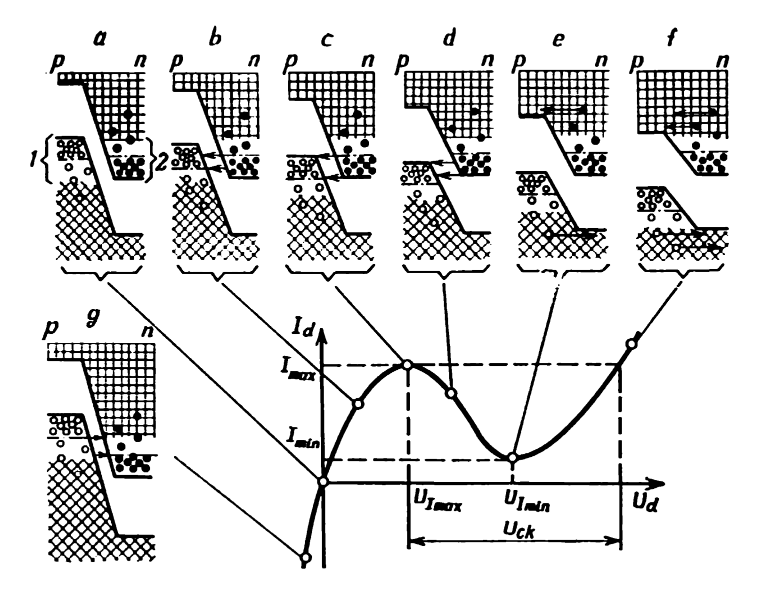


Fig. I.80

culier de jonctions *p-n*, ne présente aucune inertie, leur comportement aux fréquences élevées est notablement meilleur que celui de toutes les autres diodes. Le principe de fonctionnement d'une diode-tunnel est illustré par la fig. I.80 [1735]. Sur cette figure sont représentés les diagrammes énergétiques et la caractéristique courant-tension correspondants aux régimes suivants : *a* tension appliquée nulle ; *b* une faible tension est appliquée aux bornes de la diode dans le sens direct ; *c* la tension appliquée dans le sens direct correspond au courant de pic de la diode ; *d* la tension appliquée correspond à la région d'une résistance négative ; *e* la tension appliquée correspond au courant de vallée ; *f* la tension appliquée fait apparaître un courant de diffusion notable ; *g* ten-

sion appliquée dans le sens inverse; *1* la zone d'impuretés des accepteurs, *2* la zone d'impuretés des donneurs.

Les diodes-tunnel sont largement utilisés en radiotechnique en qualité d'éléments actifs de générateurs et d'amplificateurs couvrant une large gamme de fréquence, y compris les UHF, dans les convertisseurs de fréquence et les mélangeurs; dans les machines à calculer électroniques; les diodes-tunnel sont utilisées en qualité d'élément possédant deux positions stables. Les diodes-tunnel supportent assez bien l'irradiation par particules élémentaires et fonctionnent bien aux très basses températures, y compris les températures de l'hélium liquide.

L'utilisation de jonctions *p-n* a permis de réaliser des diodes de commutation UHF, des diodes paramétriques (dont le fonctionnement est basé sur la dépendance de la capacité de charge C_{charge} avec V dans la gamme de tensions négatives appliquées à la jonction *p-n*), des stabilisateurs de tension (diodes étalon; stabilovolts), des diodes thyratrons utilisées pour la commutation rapide de fortes puissances, etc.

La triode à semiconducteurs (*transistor*) est un dispositif à trois électrodes dont le mode d'utilisation et le mode de fonctionnement sont semblables à ceux d'un tube triode amplificateur.

Le schéma d'une triode à semiconducteurs est représenté fig. I.81 : *a* représentation symbolique d'une triode; *b* structure *p-n-p* et son diagramme énergétique sous tension nulle; *c* structure *p-n-p* dont l'émetteur est sous une tension $V_é$ et le collecteur sous une tension V_c.

Un transistor est constitué par un système de deux jonctions *p-n* disposées côte à côte dans un seul cristal semiconducteur; l'une de ces jonctions est alimentée sous tension inverse et l'autre sous tension directe. On distingue les transistors *p-n-p* et *n-p-n*.

La région du transistor qui a pour fonction d'injecter des porteurs dans la base est appelée émetteur, et celle qui a pour fonction d'extraire les porteurs de la base

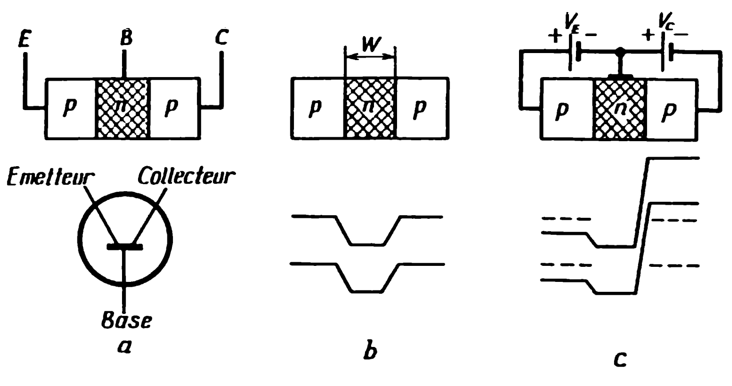


Fig. I.81

est appelée collecteur. Le principe de fonctionnement d'une triode plane est le suivant. Lorsqu'on applique dans le sens direct de la jonction de l'émetteur une tension $V_é$, il apparaît un courant $I_é$ déterminé essentiellement par un déplacement de trous de la région p de l'émetteur dans la région n de la base ($p_p \gg n_n$). Dans la base de type n à proximité de la jonction de l'émetteur apparaît une importante concentration excédentaire de trous, qui diffusent vers le collecteur situé à une distance w de l'émetteur. Si on applique dans le sens inverse de la jonction du collecteur une tension V_c, le collecteur sera traversé par un courant I_c déterminé essentiellement par un flux de trous provenant de la région n de la base. En circuit ouvert le courant de collecteur $I_{c_0} \cong I_{c_s} \frac{w}{L_p}$, avec $I_{c_s} = ep_n \frac{D_p}{L_p}$; I_{c_s} est le courant de saturation de la jonction du collecteur, D_p le coefficient de diffusion des trous dans la région n; L_p la longueur de diffusion et p_n la concentration d'équilibre des trous dans la base.

Lorsque $V_é \neq 0$ et la jonction de l'émetteur injecte des trous dans la région n, les trous qui atteignent la

jonction p-n de droite s'y trouveront soumis à l'action du champ électrique de cette jonction et seront entraînés vers l'intérieur de la région p. Le courant total I_c sera égal à la somme du courant I_{c0} et du courant de trous qui venant de la base parviennent à la jonction p-n du collecteur. Dans le cas où $w \ll L_p$ la presque totalité des trous injectés par l'émetteur dans la base pourront parvenir jusqu'à la jonction p-n du collecteur et on aura alors $\Delta I_é \approx \Delta I_c$. Si une partie de trous injectés dans la base d'épaisseur w y subissent une recombinaison, une fraction β seulement des trous injectés parviendra jusqu'au collecteur et $\Delta I_c \cong \beta \Delta I_é$. Le coefficient d'amplification au courant du transistor (lorsque $w \ll L_p$) est défini par

$$\alpha = \frac{\Delta I_c}{\Delta I_é} \approx \beta = 1 - \frac{1}{2}\left(\frac{w}{L_p}\right)^2. \qquad (I.325)$$

Dans le cas général (lorsqu'on ne peut négliger les composantes électroniques des courants $I_é$ et I_c) on écrira

$$\alpha = \gamma \alpha^* \beta, \qquad (I.326)$$

avec

$$\gamma = I_{pé}/(I_{pé} + I_{né}), \quad \alpha^* = (I_{pc} + I_{nc})/I_{pc}.$$

L'amplification en tension et le gain que permet d'obtenir un transistor dépendent non seulement de ses propres caractéristiques, mais également des paramètres du circuit qui l'utilise, notamment de la valeur du rapport de la résistance d'émetteur à la résistance de charge. Tandis que $\alpha \leqslant 1$, le coefficient d'amplification en tension ou le gain d'un transistor sont du même ordre de grandeur et peuvent être égaux à des dizaines de milliers, ce qui détermine l'efficacité de l'utilisation des transistors pour l'amplification et la génération de signaux électriques.

Les dispositifs à semiconducteurs présentent par rapport aux tubes à vide de nombreux avantages: faibles dimensions et poids, faible consommation d'énergie,

absence de circuit de chauffage, solidité mécanique et grande durée d'exploitation.

Le défaut majeur des diodes et des triodes à semiconducteurs est sans conteste la dépendance de leur paramètres avec la température.

On trouvera une information détaillée sur les dispositifs à semiconducteurs dans les monographies [2348, 2349].

I.16. La recombinaison des porteurs de charge

La recombinaison au sein d'un semiconducteur d'électrons et de trous libres s'effectue par l'un des deux mécanismes suivants :

1) par transition d'un électron de la bande de conduction à la bande de valence (recombinaison « directe »);

2) par l'intermédiaire de centres dits de recombinaison; l'acte élémentaire de recombinaison comporte deux étapes successives; tout d'abord l'électron (ou le trou) est capté par un centre localisé, puis ce même centre capte le trou (l'électron) qui recombine avec le porteur initialement capté (recombinaison « indirecte »).

La contribution relative de ces deux mécanismes au processus de recombinaison dépend :

du rapport des probabilités de ces deux mécanismes;

de la position en énergie des centres de recombinaison et de la concentration de ces centres;

de la concentration de porteurs d'équilibre;

de la température et d'autres facteurs extérieurs.

Dans les semiconducteurs comme Ge et Si la recombinaison « indirecte » prédomine, car la probabilité d'une recombinaison « directe » est très faible (par suite de certaines particularités de la structure de bandes). La section efficace de capture d'un électron par un trou représente pour ces semiconducteurs $\approx 10^{-20}$-10^{-21} cm^2 [1736]. Il a été établi que de nombreuses impuretés incor-

porées dans les cristaux de Ge et Si constituent des centres de recombinaison des électrons et des trous hautement efficaces [1737-1761, 149, 265]. Les défauts de structures [1762-1769] et les défauts d'irradiation [1770-1772] constituent également des centres de recombinaison efficaces.

Influence des impuretés sur le taux de recombinaison des porteurs de charge

Le taux de recombinaison des porteurs de charge est fortement stimulé par les impuretés qui créent dans la bande interdite des niveaux d'énergie profonds. Ces impuretés peuvent réduire la durée de vie des porteurs minoritaires jusqu'à 10^{-7}-10^{-9} s. Comme le taux de recombinaison des porteurs minoritaires est généralement limité par la valeur du coefficient de capture, le rôle prépondérant revient aux niveaux d'énergie (à grande section efficace de capture) dont la concentration est la plus grande.

Les niveaux-pièges portant plusieurs charges (Cu, Ni, Fe, Au, Co, Ag) se comportent aux températures élevées comme des centres de recombinaison des porteurs de charge, puisque leurs sections efficaces de capture pour les électrons et les trous sont alors peu différentes. Cependant lorsque la température baisse la section efficace de capture pour les électrons de Cu^-, Ni^- et d'autres ions diminue notablement, tandis qu'elle augmente notablement pour les trous. C'est pour cette raison que les impuretés citées ci-dessus se comportent aux basses températures comme des niveaux-pièges pour les trous, ce qui rend grande la durée de vie τ des électrons.

Dans Ge et Si de type *p* les impuretés accepteurs se comportent généralement comme des centres de recombinaison des électrons et des trous, puisque dans la majorité des cas la section de capture pour les porteurs majoritaires est beaucoup plus grande que pour les porteurs minoritaires.

Selon le mécanisme de recombinaison et selon la forme sous laquelle est libérée l'énergie du porteur capté par le centre d'impureté on distingue les processus suivants.

1. La *recombinaison radiative*, qui donne naissance à des photons. La probabilité d'une recombinaison radiative peut être calculée pour les niveaux hydrogénoïdes et les niveaux profonds par un procédé fondé sur la mécanique quantique [1773-1774] et par le procédé de la balance détaillée dans le cas de centres ayant des sections efficaces de capture différentes [1736]. La recombinaison radiative a été étudiée en détail dans [1775-1783]. On a déterminé la dépendance de la recombinaison radiative de l'intensité de champs électriques forts [1784] avec l'application de champs magnétiques faibles [1785] et forts [1786], avec le degré de dégénérescence du gaz de porteurs [1787], et avec l'application de contraintes élastiques uniaxiales [1788].

2. La *recombinaison par choc* qui est caractérisée par ce que l'énergie libérée dans l'acte de recombinaison est transmise à un troisième porteur qui la dissipe ensuite par interaction avec les vibrations de réseau. La recombinaison par choc est un processus inverse au processus d'ionisation par choc. Le processus de recombinaison par choc est analysé dans [1789-1791]. Selon [1791] ce mécanisme de recombinaison peut jouer un rôle notable dans Ge, avec la particularité que les sections efficaces de capture des porteurs doivent être proportionnelles aux concentrations de porteurs de charge. L'absence d'une dépendance de la section efficace de capture avec la concentration constatée dans [1748] montre que tout au moins jusqu'à $\approx 10^{17}$ cm^{-3} la recombinaison par choc n'est pas le processus prédominant dans Ge.

3. La *recombinaison plasmique* est caractérisée par ce que l'énergie libérée est transmise aux oscillations du plasma de porteurs [1792]. Ce mécanisme de recombinai-

son n'est réalisable que dans des cristaux fortement dopés ($n_0 \gg 10^{18}$ cm^{-3}), mais à ce niveau de dopage les sections efficaces de capture d'électrons (et de trous) peuvent atteindre 10^{-13}-10^{-15} cm^2.

4. Par *recombinaison excitonique* on entend un processus de recombinaison dont l'énergie est utilisée pour former des excitons de faible diamètre et de grande énergie de dissociation (excitons de Frenkel) [1793].

5. L'énergie qui est libérée lors de la transition d'un porteur sur un niveau local, ce qui constitue un processus de recombinaison phonique, est transmise au réseau sous forme d'énergie thermique [1794-1796]. La probabilité d'une recombinaison phonique dépend dans une large mesure de la position du niveau d'impureté ($S \sim \Delta\mathcal{E}_{1,2}^{-5}$) [1773], de sorte que les sections efficaces de capture par ces niveaux profonds sont de l'ordre de $\approx 10^{-20}$ cm^2. Si cependant $\Delta\mathcal{E}_{1,2} \approx 0{,}01$ eV deviennent possibles les processus donnant naissance à un seul phonon, et S (à 4 K environ) atteint une valeur $\approx 6 \cdot 10^{-15}$ cm^2 [1773]. Dans le cas où le niveau profond présente plusieurs états d'excitation, le porteur capté peut « dissiper » son énergie en descendant l'échelle des différents états excités [1795]. Dans ce dernier cas la section efficace de capture est $S \sim T^{-n}$ avec $1 \leqslant n \leqslant 4$.

Principales caractéristiques de capture des centres de recombinaison

Les durées de vie des électrons et des trous que l'on détermine expérimentalement peuvent être mises en corrélation avec d'autres caractéristiques des centres d'impuretés en utilisant pour cela des relations convenables de la statistique de recombinaison. La mesure des durées de vie par différentes méthodes peut permettre d'évaluer les sections efficaces de capture pour les électrons et les trous (à condition que les durées de vie soient déterminées uniquement par les propriétés des centres d'impu-

retés considérés); ainsi, par exemple dans les études de la f.é.m. d'effet photomagnétique on détermine $\tau_{phm} = \tau_{tr}$ (lorsque $\tau_{tr} \ll \tau_e$), tandis que dans les études de photoconduction on mesure $\tau_{phc} = \tau_e$ (avec $\tau_{tr} \ll \tau_e$).

Les résultats de déterminations de caractéristiques de recombinaison de différentes impuretés dans des cristaux de Ge (Ni, Au, Cu, Ag, Mn, Fe, Co, In, Zn, Cd, Te, As, Sb, Ga, B, Hg) et de Si (In, Au, Zn, Ga, Bi, B, Fe, Mn, etc.) ont été systématisés sous forme de tableaux dans [1797]. A l'étude des paramètres de recombinaisons de différents centres dans Ge et Si sont consacrées de nombreuses publications [1798-1804, 392].

On a accordé une attention particulière à l'influence qu'exercent sur les processus de recombinaison les facteurs suivants: technologie de croissance des cristaux du semiconducteur [1805-1807]; état de la surface des échantillons [1808-1812]; champs extérieurs appliqués électrique E [1813, 1814] et magnétique H [1815, 1816]; irradiation des échantillons [1817, 1818]; température ambiante et procédés de génération de porteurs hors d'équilibre au sein des cristaux [1826]. On trouvera d'autres renseignements sur les questions relatives à la recombinaison des porteurs de charge dans des semiconducteurs dans la monographie [1706] et les mises au point [1827, 1828].

I.17. Les propriétés optiques

Les constantes optiques

Les propriétés optiques d'un corps cristallin isotrope sont caractérisées par l'indice de réfraction n et le coefficient d'absorption k. Ces constantes déterminent la phase et l'absorption du champ électrique

$$E(t, x) = E_0 \exp\left[-i\omega\left(t - \frac{x(n+ik)}{c}\right)\right] \quad (I.327)$$

d'une onde électromagnétique plane dans la masse du cristal. La grandeur $N = n + ik$ est appelée indice de réfraction complexe.

L'intensité lumineuse qui est proportionnelle à $|E|^2$ décroît avec la profondeur de pénétration dans la masse du cristal comme $\exp\left(-\frac{2\omega kx}{c}\right) = \exp(-Kx)$, où $K = \frac{2\pi k}{\lambda}$ est le coefficient d'absorption.

Désignons par E_i une onde électromagnétique plane qui tombe sur la surface de séparation entre le vide et un corps condensé, et par E_r l'onde électromagnétique qui a été réfléchie par cette surface. Dans le cas d'une incidence normale

$$\frac{E_r}{E_i} = r = \frac{N-1}{N+1}. \qquad (I.328)$$

Le facteur de réflexion

$$R = \frac{|E_r|^2}{|E_i|^2} = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}, \qquad (I.329)$$

la constante complexe de réflexion

$$\sqrt{R} \exp(i\varphi), \qquad (I.330)$$

l'angle de phase φ est donné par l'équation

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{2k}{n^2 + k^2 - 1}. \qquad (I.331)$$

En considérant n et k comme des fonctions de la fréquence ω, l'une de ces grandeurs peut s'exprimer par l'autre à l'aide de la relation de Kramers-Kroning

$$n(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\xi}{\xi^2 - \omega^2} k(\xi)\, d\xi. \qquad (I.332)$$

Connaissant le facteur de réflexion dans toute la gamme de fréquences, l'angle de phase peut être calculé à l'aide

de l'équation

$$\varphi(\omega) = -\frac{\omega}{\pi}\int_0^\infty \frac{1}{\xi^2-\omega^2}\ln R(\xi)\,d\xi. \qquad (I.333)$$

Cependant généralement les constantes optiques ne sont connues que dans un intervalle de fréquences limité.

La forte absorption de radiations lumineuses par Ge et Si est déterminée par l'excitation de porteurs de la bande v dans la bande c. L'absorption diminue brusquement à une longueur d'onde de 1,8 μm pour le Ge et de 1,2 μm pour le Si. Les cristaux de très grande pureté sont pratiquement transparents à ces longueurs d'onde. A mesure que λ augmente l'indice de réfraction au-delà du front d'absorption doit tendre vers une valeur constante, tout au moins aux fréquences petites devant la fréquence de la radiation absorbée. Le carré de la valeur limite de l'indice de réfraction est égal à la constante diélectrique, sans tenir compte de l'absorption par les porteurs de charge libres. Dans [1829] on présente les résultats de mesures du facteur de réflexion du Ge jusqu'à 152 μm et du Si jusqu'à 10 μm. A une longueur d'onde $\lambda \approx 2$ μm le facteur de réflexion de cristaux de haute pureté a été trouvé égal à 0,35 pour Ge et à 0,3 pour Si, ce qui correspond à un indice de réfraction de 4 pour Ge et de 3,5 pour Si. Les indices de réfraction qui sont assez grands au voisinage du front d'absorption diminuent jusqu'à 4,068 pour Ge et 3,443 pour Si à une longueur d'onde $\lambda = 2{,}6$ μm [1830]. Partant des valeurs $n = 3{,}96$ ($1{,}8 \leqslant \lambda \leqslant 3$ μm) [1831] et $n = 3{,}92$ ($8 \leqslant \lambda \leqslant 12$ μm) pour Ge [1832] on trouve une constante diélectrique ≈ 16; pour Si, en se basant toujours sur les valeurs de n, on trouve une constante diélectrique voisine de 12. La mesure directe des constantes diélectriques par la méthode des capacitances [1833] fournit les valeurs suivantes: $15{,}8 \pm 0{,}2$ pour Ge et $11{,}7 \pm 0{,}2$ pour Si.

Dans la gamme des grandes longueurs d'onde la dispersion de l'indice de réfraction déterminée par la présence de porteurs libres a été mise en évidence dans [1834] dont les auteurs ont établi que pour $n_c \approx 4 \cdot 10^{18}$ cm^{-3} l'indice diminue et atteint $n = 2$ (pour $\lambda \approx 24$ µm).

L'indice de réfraction croît avec la température comme $\frac{dn}{dT} = 5{,}25 \cdot 10^{-4}$ ($\lambda = 2{,}25$ µm) [1835]. Comme selon [1836] $\Delta\mathscr{E} \cdot n^4 = \text{const}$, on doit avoir $\frac{1}{\Delta\mathscr{E}} \cdot \frac{d(\Delta\mathscr{E})}{dT} = -\frac{4}{n}\frac{dn}{dT} = -5{,}1 \cdot 10^{-4}$, ou encore $\frac{d(\Delta\mathscr{E})}{dT} = -3{,}4 \cdot 10^{-4}$ eV/°C, valeur très voisine de celles obtenues par mesure de la dépendance $\sigma(T)$.

On a déterminé sur des échantillons de Ge l'indice de réfraction [1837-1840], la constante diélectrique [1841-1845] et différentes autres propriétés optiques [1846-1851]. Dans [1852] on présente les résultats d'une étude de la variation des propriétés optiques de Ge sous l'influence de pulses géants de radiation laser; dans la monographie [744] on présente les résultats d'études de l'influence de fortes concentrations d'impuretés sur les propriétés optiques de Ge et de Si. Les propriétés optiques de Ge liquide ont été déterminées dans [1853].

Absorption intrinsèque de la lumière.
Les transitions directes et indirectes

Lorsque l'énergie des photons incidents est voisine de la largeur de bande interdite $\Delta\mathscr{E}$ on observe généralement un accroissement du coefficient d'absorption. Cependant la forme de la relation entre K et l'énergie ou la fréquence des photons dépend de la structure de bandes du semiconducteur. Le coefficient d'absorption déterminé par les transitions électroniques entre leurs états initiaux (i) dans la bande v et les états finals (f) qu'ils viennent occuper dans la bande c s'exprime par la relation

[1854]:

$$K = \frac{\pi e^2}{nm} f_{ij} z(\mathscr{E}), \qquad \text{(I.334)}$$

où $z(\mathscr{E})$ est la densité d'états; f_{ij} est la puissance de l'oscillateur correspondant aux transitions considérées qui est donné par

$$f_{ij} = \frac{3}{3mh\nu} |M|^2, \qquad \text{(I.335)}$$

où M est l'élément de matrice déterminant la probabilité des transitions électroniques.

Si on décrit les états de l'électron par des fonctions d'onde du type fonctions de Bloch, on peut montrer que $M \to 0$, si la relation

$$\vec{k}_i + \vec{k} = \vec{k}_f \qquad \text{(I.336)}$$

n'est pas satisfaite. Comme les vecteurs d'onde à l'état initial et l'état final ($\vec{k}_i$ et $\vec{k}_f$) sont beaucoup plus grands que $\vec{k}$, la condition (I.336) peut s'écrire:

$$\vec{k}_i \approx \vec{k}_f. \qquad \text{(I.337)}$$

Donc la règle de sélection (I.337) et le principe de Franck-Condon ne tolèrent que des transitions directes ou verticales (i.e. des transitions qui s'effectuent sans que varie le vecteur d'onde). La fig. I.82 représente les transitions optiques directes et indirectes dans Ge. Le dédoublement de la bande v par interactions spin-orbite n'est pas représenté sur cette figure.

Les mesures d'absorption réalisées sur Ge et Si à 300 K à proximité du seuil d'absorption [1857] ont cepen-

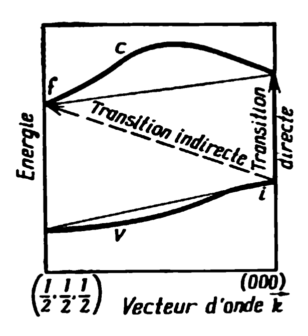


Fig. I.82

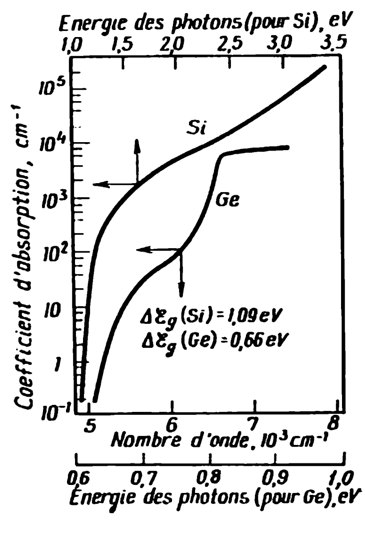


Fig. I.83

dant montré qu'une croissance rapide du coefficient d'absorption ne commence à se manifester qu'aux fréquences correspondant à $\Delta\mathscr{E}/h$ (fig. I.83); on interprète ce résultat par l'influence d'interactions électrons-phonons dont l'existence abolit la condition (I.337) signifiant l'interdiction de transitions indirectes [1855, 1856]. Les transitions indirectes se produisent donc avec la participation de phonons afin que soit satisfaite la relation

$$\vec{k}_f = \vec{k}_i \pm \vec{q}, \qquad \text{(I.338)}$$

où $\vec{q}$ est le vecteur d'onde du phonon; les signes « + » et « — » placés devant le vecteur d'onde du phonon signifient respectivement que celui-ci est absorbé ou émis.

Dans le cas de transitions indirectes

$$K \sim (h\nu - \Delta\mathscr{E} \pm h\nu_q)^\alpha, \qquad \text{(I.339)}$$

où $h\nu_q$ est l'énergie du phonon; $\alpha = 2$ dans le cas où une transition directe est possible au point $\vec{k} = 0$.

Les transitions directes sont régies par la relation

$$K \sim (h\nu - \Delta\mathscr{E})^{1/2}. \qquad \text{(I.340)}$$

Pour interpréter les données expérimentales relatives aux bords de bandes d'absorption de Ge et de Si on a utilisé

dans [1858] la relation suivante

$$K = A\left[\frac{(h\nu-\Delta\mathscr{E}-k\Theta)^2}{1-e^{-\Theta/T}}+\frac{(h\nu-\Delta\mathscr{E}+k\Theta)^2}{e^{\Theta/T}+1}\right], \quad (I.341)$$

où A est une constante; $k\Theta$ l'énergie du phonon; Θ une constante empirique $\approx$260 K pour Ge et $\approx$600 K pour Si.

Les données présentées dans [1859] montrent qu'il est préférable d'utiliser pour l'interprétation de données expérimentales de l'absorption au seuil de la bande d'absorption fondamentale la notion de transitions indirectes auxquelles participent deux sortes de phonons: les phonons de vibrations longitudinales d'une énergie correspondant à T = 320 K et des phonons de vibrations transversales correspondant à une énergie de 90 K. Il faut tenir compte dans ces études du degré de perfection cristalline des échantillons utilisés.

Un dépouillement des données expérimentales sur le seuil d'absorption réalisée par transition indirecte a permis de calculer les constantes de potentiel de déformation des bandes c et v de Ge et de Si [1222].

L'absorption de la lumière par des états excitoniques

L'état constitué par un électron lié à un trou possédant une énergie plus faible que celle correspondant à une paire constituée par un électron libre dans la bande c et un trou libre dans la bande v est appelé exciton. Dans les semiconducteurs les excitons ont été étudiés à proximité du seuil d'absorption [1860]. Les conditions requises pour que les excitons puissent exister dans les semiconducteurs sont analysées dans [1861, 1862].

Sur les courbes représentant le coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons, la présence d'excitons dans le cristal se manifeste par l'existence de pics isolés auxquels succède une région continue du spectre. Mais même dans ces régions continues la dépendance de

l'absorption de l'énergie des photons est différente selon que les excitons sont présents ou qu'il n'y en a pas [1860].

On a établi l'existence d'une absorption par états excitoniques dans le cas de transitions directes dans Ge [1863]. Ce mécanisme favorise l'absorption pour $h\nu \approx \Delta\mathscr{E}$. Dans [1366-1369], [1864-1871] on trouvera des données expérimentales sur les excitons dans Ge et Si.

L'absorption extrinsèque

A des températures suffisamment basses les électrons de la bande de conduction viennent se fixer sur les niveaux d'impuretés. Lorsque l'échantillon absorbe des photons d'une énergie $\mathscr{E} = h\nu \approx \Delta\mathscr{E}_1$, ces électrons peuvent être réexcités et transférés à nouveau dans la bande de conduction. On sait que l'énergie d'ionisation d'un atome d'impureté se trouvant dans un milieu de constante diélectrique $\varkappa$ est égale à $\Delta\mathscr{E}_{1,2} = \frac{13,53}{\varkappa^2}\frac{m^*}{m_0}$ eV. Selon l'énergie d'ionisation les états d'impuretés sont subdivisés, tout conventionnellement d'ailleurs, en états « profonds » et « peu profonds ».

Les spectres d'absorption d'états d'impuretés « peu profonds » sont interprétés en posant qu'un centre d'impureté ayant capté son porteur peut être assimilé à un atome d'hydrogène immergé dans un milieu continu de constante diélectrique $\varkappa$. Il va de soi que dans tous les cas on doit tenir compte de la structure de bandes d'énergie du matériau considéré [188].

En général l'absorption par les impuretés se manifeste par une région large et continue du spectre s'étendant jusqu'au bord de la bande d'absorption fondamentale. Si on abaisse la température de l'échantillon jusqu'à la température de l'hélium liquide le spectre continu peut être réduit à des raies isolées.

Bien que des calculs théoriques aient été entrepris pour déterminer les positions de différents niveaux excités

dans Ge et Si [1872], on ne dispose encore actuellement de données raisonnables que sur les spectres de Si répondant à l'absorption par des impuretés relativement « peu profondes ».

On ne peut escompter obtenir des données expérimentales indubitables qu'à des températures suffisamment basses sur des échantillons ne renfermant qu'une concentration assez faible de l'impureté de dopage; en effet aussi bien une élévation de température [1873] qu'une augmentation de concentration de l'impureté au-delà de $\approx 2 \cdot 10^{16}$ cm^{-3} [1874] entraîne un élargissement des bandes d'absorption. Une étonnante similitude atteignant parfois à l'identité de spectres d'absorption de différents donneurs (ainsi que des spectres d'accepteurs) constitue un argument de poids contre le modèle quelque peu simpliste des centres hydrogénoïdes. Cependant ce modèle (qui tient compte de ce que le rayon de l'orbite de Bohr du centre hydrogénoïde est donné par $a_0 = \frac{\hbar^2}{e} \frac{\varkappa}{m^*}$) indique que l'orbite de l'état d'impureté recouvre un nombre important de mailles élémentaires, puisque pour Ge $a_0 \approx \approx 20$ Å tandis que le paramètre de réseau $a = 5{,}657$ Å; cela signifie que l'électron ne séjourne auprès de l'atome dont il est issu que pendant un temps court et ne subit donc pas l'influence complexe et mal connue du potentiel régnant dans cette région. De ce fait les états donneurs et accepteurs des impuretés (notamment les états excités) sont déterminés en premier lieu par la structure de la bande d'énergie concernée.

En analysant par le procédé de la fusion sous vide des cristaux de Ge et de Si préparés par tirage d'un bain fondu, il a été établi que ceux-ci renferment dans leurs masses d'importantes quantités d'hydrogène et d'oxygène [1875, 1876]. A l'étude des propriétés optiques et électriques de cristaux de Ge et Si renfermant de l'oxygène ont été consacrées les publications [208, 211, 214, 255] ainsi que [1878]. Les bandes d'absorption que l'on a dé-

couvert dans le spectre du Si ont été attribuées aux oscillations de groupes Si—O [1875, 1877]. Le déplacement des deux bandes caractéristiques que l'on observe dans Si dopé par l'isotope O^{18} confirme d'une manière indubitable que les deux bandes d'absorption sont bien déterminées par la présence de l'oxygène dans le réseau de Si.

L'absorption optique par différentes impuretés électriquement neutres et électriquement actives ont été étudiées respectivement dans [1879, 1880] et [1881-1890].

L'absorption optique par les porteurs de charge libres

Dans les semiconducteurs dopés par des impuretés et soumis à l'action d'un flux de photons d'énergie $\mathcal{E} = h\nu < \Delta\mathcal{E}$, on observe une absorption par les porteurs libres. Cette absorption est déterminée par les transitions interbandes, dont l'interdiction déterminée dans un cristal parfait par les règles de sélection $\vec{k}_i \approx \vec{k}_f$ est levée dans les conditions expérimentales réelles par suite de l'exigence de vibrations thermiques et de différents défauts de réseau.

L'absorption de la lumière par les porteurs libres augmente avec n_e (ou n_p) ainsi qu'avec la diminution de l'énergie des phonons, mais cette dernière augmentation est faible.

La théorie quantique rigoureuse de l'absorption résultant de l'interaction des porteurs de charge avec les vibrations acoustiques conduit aux expressions suivantes du facteur d'absorption [1891]:

$$K \sim n_{e,\,p} T^{3/2}/\nu^2 \quad \text{pour} \quad h\nu \ll kT$$

et

$$K \sim n_{e,\,p} T/\nu^{3/2} \quad \text{pour} \quad h\nu \gg kT.$$

Dans de nombreux cas l'absorption des radiations lumineuses par les porteurs libres se trouve masquée par

d'autres processus d'absorption. Dans le cas de p-Ge par exemple, un rôle important revient parfois à l'absorption déterminée par des transitions entre les diverses branches de la bande de valence [1893, 1894]. Bien qu'il existe une grande similitude entre les bandes de valence de Si et de Ge, les mesures précises de l'absorption jusqu'à 12 µm [1895] n'ont pas permis de déceler dans le spectre des particularités que l'on aurait pu attribuer à des transitions interbandes. Les résultats d'études de l'absorption par les porteurs libres sont décrits dans [1896-1911, 1891].

Les propriétés optiques de cristaux (absorption et réflexion) peuvent être aisément modulées par injection de porteurs minoritaires dans la masse d'un cristal [1912] ainsi qu'en « échauffant » les porteurs de charge par application d'un champ électrique extérieur [1913]. Dans [2043, 2044] on a minutieusement analysé l'influence que peut exercer sur l'absorption par des porteurs libres l'état des couches superficielles des échantillons; l'anisotropie de l'absorption de radiations lumineuses par les porteurs libres résultant de l'application aux échantillons de contraintes élastiques uniaxiales a été mise en évidence dans [2045, 2046].

L'absorption de radiations lumineuses par le réseau cristallin se manifeste chaque fois que du fait du déplacement des atomes constituant ce réseau il y apparaît un moment électrique dipolaire qui interagit avec le champ électrique de la radiation incidente. Dans des cristaux homéopolaires comme ceux de Ge et de Si un moment électrique se trouve induit du fait de la déformation des nuages électroniques entourant les noyaux des atomes, qui se produit lors des déplacements des atomes. Dans ces conditions le moment électrique est proportionnel au produit de deux ondes, dont l'une doit créer dans le réseau une certaine répartition périodique de la charge et l'autre écarter les charges positives des charges négatives. Un moment présentant ces caractéristiques est appelé moment électrique du deuxième ordre, afin de le distinguer

des moments du premier ordre qui, eux, sont proportionnels à l'amplitude de l'une des ondes : ces moments du premier ordre apparaissent dans les matériaux dont les liaisons chimiques comportent une part importante de liaison ionique. Lorsqu'un moment électrique du deuxième ordre interagit avec le champ électrique de la radiation incidente l'absorption d'un photon s'accompagne de la production de deux phonons ou bien un phonon est produit et un autre phonon est absorbé. Dans ce cas $K \sim T$. Les résultats d'une étude de l'absorption par le réseau d'échantillons de Si pur sont décrits dans [1914].

Les effets magnétiques oscillatoires accompagnant l'absorption optique

Dans le cas simple de surfaces d'égale énergie à symétrie sphérique, lorsque $H = 0$ le spectre énergétique des porteurs peut être représenté par la relation $\mathscr{E}(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$ lorsque $H = H_z \neq 0$, la relation correspondante s'écrit :

$$\mathscr{E}(k_z, n) = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_c + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*}, \qquad \text{(I.342)}$$

avec $n = 0, 1, 2, 3 \ldots$; $\omega_c = \frac{eH}{m^* c}$ est la fréquence de cyclotron. Lorsque $\hbar\omega_c \geqslant kT$ les niveaux de Landau sont suffisamment espacés pour que les effets quantiques puissent se manifester. Si on applique un champ électromagnétique de fréquence $\omega = \omega_c$ on observera dans le cas d'une polarisation circulaire convenablement orientée des transitions de porteurs entre les niveaux n et $n + 1$ et des pics d'absorption d'énergie correspondant à ces transitions (on distingue les effets de résonance dits diamagnétiques ou de cyclotron [1915-1960], de cyclotron avec participation de phonons [1961] ou un effet de résonance mixte [1962-1965]). L'observation de la résonance de cyclotron se heurte à des limitations assez sévères déter-

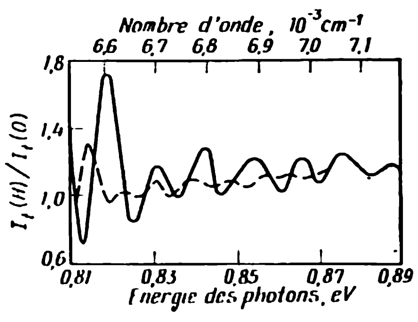


Fig. I.84

minées par la condition $\omega_c\tau \gg 1$, ce qui impose d'une part que les cristaux doivent être très purs, et d'autre part que l'expérience soit réalisée aux basses températures. Une grande valeur de ω_c peut également être assurée par l'application d'un champ magnétique H suffisamment intense pour passer dans la gamme des fréquences ω optiques [1966, 1967]. Selon [1968, 1969] dans des champs H pouvant provoquer des effets quantiques, les transitions optiques peuvent se produire entre les branches magnétiques de Landau d'une même bande. On voit apparaître alors une absorption magnétique oscillatoire à des fréquences plus élevées que la fréquence correspondant au bord de la bande d'absorption par transitions directes [1968-1970]. La fig. I.84 représente une absorption oscillatoire dans un échantillon de Ge placé dans un champ magnétique extérieur [1969]: $H \parallel [111]$; $— |H| = 35{,}7$ kOe; $— — —$ $|H| = 24{,}0$ kOe. Les minimums que l'on observe sur les courbes de la fig. I.84 peuvent être attribués à des transitions entre niveaux de Landau des bandes c et v. Conformément à (I.342) la variation de largeur de bande interdite ou de la position du bord de la bande d'absorption peut être représentée par:

$$\delta \equiv \Delta\mathscr{E}(H) - \Delta\mathscr{E}(0) = \frac{1}{2}\hbar\,(\omega_c^{(c)} + \omega_c^{(v)}), \qquad (I.343)$$

où $\omega_c^{(c)}$ et $\omega_c^{(v)}$ représentent respectivement les fréquences de cyclotron des électrons et des trous pour une surface d'égale énergie à symétrie sphérique. Dans des champs H extérieurs de plus faible intensité et lorsque la température est plus basse, le spectre d'absorption devient plus compliqué que celui représenté fig. I.84, car on y voit apparaître des raies correspondant à une absorption excitonique [1863].

On accorde une attention particulière aux études de magnétoabsorption [39, 1971-1975] et d'effets magnéto-optiques oscillatoires [1976-1979], du fait qu'elles peuvent permettre d'élucider certaines particularités de la structure de bandes des cristaux utilisés dans ces études.

L'effet Faraday qui se manifeste dans les semiconducteurs placés dans des champs magnétiques extérieurs consiste en ce que le plan de polarisation de la lumière (celle-ci se propageant dans la direction de H) tourne d'un certain angle. La grandeur de l'angle de rotation rapportée à l'unité de longueur du chemin parcouru par le rayon lumineux dans la masse du semiconducteur renfermant une concentration n_e de porteurs est donnée par l'expression [1980]:

$$\theta = \frac{\omega\omega_c}{2c}\frac{dn}{d\omega} \qquad \text{(I.344)}$$

avec

$$n^2 = \varkappa_L - \frac{4\pi e^2 n_e}{m^* \omega^2} \qquad \text{(I.345)}$$

(on notera que $\varkappa_L$ ne varie que fort peu avec la fréquence lorsque celle-ci diffère notablement de la fréquence à laquelle se manifeste l'absorption par le réseau). Les mesures de θ pour des valeurs connues de n_e permettent de déterminer la masse effective des porteurs. La rotation de Faraday peut être reliée aux transitions intervallées (effet de porteurs libres) ainsi qu'aux transitions de la bande de valence à la bande de conduction (effet d'électrons liés). Dans le premier cas on peut déterminer la

valeur de la masse effective des porteurs de charge et le degré de non-parabolicité de la bande correspondante; dans le deuxième cas l'expérience fournit des informations concernant la valeur du facteur g et les transitions entre les différentes branches de la bande v et la bande c.

La mesure de la rotation de Faraday aux UHF permet de déterminer la mobilité de Hall des porteurs de charge d'un semiconducteur [1981]. En déterminant l'anisotropie de la rotation de Faraday aux UHF on arrive à préciser l'anisotropie de la mobilité de Hall dans des champs E forts, si l'on connaît le facteur de Hall. Si on mesure séparément l'anisotropie de la rotation de Faraday aux UHF et l'anisotropie de la mobilité de Hall dans des champs E forts, on arrive à estimer la variation du facteur de Hall dans des champs suffisamment intenses pour « échauffer » les électrons. Il a été établi que l'application d'un tel champ extérieur E ne modifie pas la valeur du facteur de Hall déterminé dans un champ électrique faible [1982]. On trouvera une revue de résultats d'études de l'effet Faraday dans [1983], ainsi que dans nombre de publications originelles [1984-1992].

La prévision théorique du déplacement du bord de la bande d'absorption sous l'action d'un champ électrique extérieur a été faite en 1958 par L. Keldych [2361] et W. Franz [2362]. Ces auteurs ont montré que dans un champ électrique $E \gtrsim 10^5$ V/cm, les électrons pénètrent dans la bande interdite par effet tunnel; ces électrons absorbent les photons incidents, ce qui provoque un déplacement du bord de la bande d'absorption vers les grandes longueurs d'onde du spectre d'une quantité égale à

$$\hbar\Delta\omega_E = \left(\frac{eE\hbar}{\mu_{\parallel}^{1/2}}\right)^{2/3},$$

où $\mu_{\parallel}$ est la masse de l'électron ou du trou rapportée à la direction du champ appliqué E.

La théorie de l'effet Keldych-Franz a été développée dans [2363] et [2364] où on analyse les conditions d'ab-

sorption pour $\hbar\omega < \Delta\mathscr{E}$ et $\hbar\omega > \Delta\mathscr{E}$. En dessous du seuil d'absorption les résultats obtenus dans ces études coïncident avec ceux de Keldych et de Franz; au-dessus du seuil d'absorption on prévoit l'existence d'oscillations amorties du coefficient d'absorption.

Dès les premières publications des résultats de mesures de l'électroréflectivité [2365-2368] il a été établi que l'application d'un champ électrique influe sur la densité d'états interbandes non seulement à proximité du bord de la bande principale, mais également à proximité d'autres points critiques.

Les questions d'électroabsorption et d'électroréflectivité sont analysées en détail dans la monographie de M. Cardona [2369] ainsi que dans la thèse de doctorat de A. Chileïka [2370].

Les études d'électroréflectivité [1993-2001] et de piézoréflectivité [2002-2004] jouent un rôle important dans la détermination des propriétés des semiconducteurs. Il importe cependant de tenir compte des particularités que présente la réflectivité d'une surface propre à l'échelle atomique et d'une surface réelle recouverte d'une couche d'oxyde [2005]. On trouvera des informations plus détaillées sur les propriétés optiques des semiconducteurs dans [2006-2009].

Les dispositifs optoélectroniques à semiconducteurs

Un des dispositifs les plus largement utilisés dans divers domaines des sciences et des techniques est le générateur de lumière cohérente (laser).

Un laser comporte une cavité résonnante dans laquelle on place ce qu'on appelle un milieu actif, c'est-à-dire un milieu matériel dont les atomes se trouvent dans un état excité. En général les atomes excités effectuent spontanément et indépendamment les uns des autres des transitions vers des niveaux d'énergie plus basse, de sorte que

la lumière émise par un groupe d'atomes n'est pas cohérente. Dans les lasers, les transitions que subissent les atomes excités sont non pas spontanées, mais induites et s'effectuent donc d'une manière ordonnée. Cet ordonnancement tient à ce que dans le cas de transitions induites d'atomes excités sur des niveaux de plus faible énergie ces atomes émettent des photons ayant même phase et même fréquence que celles des photons qui ont induit les transitions et qui ont été produits par d'autres atomes du milieu. L'existence d'un tel processus de transitions induites entraîne que tout quantum de radiation qui est apparu du fait de la transition d'un atome excité occupant un niveau de plus grande énergie sur un niveau d'énergie plus faible, subira une multiplication par l'émission de photons de même fréquence par d'autres atomes excités. Il se forme ainsi une avalanche de photons constituant un puissant faisceau de lumière cohérente et monochromatique. La cavité résonnante ne rend que les types d'oscillations (les modes) pour lesquels elle a été adoptée. Les processus ci-dessus n'assurent une amplification de la lumière que si le nombre de transitions induites s'accompagnant de l'émission de photons sera plus grand que le nombre de transitions s'accompagnant de l'absorption de photons de même fréquence. Or, pour que cette condition soit réalisée il faut que le nombre d'atomes occupant le niveau supérieur soit plus grand que le nombre d'atomes occupant le niveau inférieur, autrement dit il faut que le système présente une inversion de population ou, ce qui revient au même, se trouve à une température négative. Pour réaliser l'état d'une inversion de population on utilise différents procédés. Lorsqu'on utilise un corps solide en qualité de milieu actif, une inversion de population des niveaux d'énergie peut être réalisée par illumination. Si le corps solide est un semiconducteur on peut réaliser une inversion de population par l'un des procédés suivants [2010]: par excitation optique du cristal (i.e. par illumination), par excitation de porteurs

par un faisceau incident d'électrons rapides, par injection d'électrons et de trous au moyen d'une jonction *p-n*.

Dans ce dernier cas particulièrement répandu, l'application d'un champ électrique convenablement orienté à la jonction *p-n* réduit considérablement la barrière de potentiel qui s'y établit normalement, de sorte que la région de la jonction qui en l'absence d'un champ extérieur est appauvrie en porteurs se trouve submergée par un flux de porteurs (électrons de la bande *c* et trous de la bande *v*) dès qu'on applique un champ électrique. Or cet état qui s'établit dans une mince couche de la jonction *p-n* correspond précisément à la condition d'une inversion de population et c'est ce qui rend apte la jonction à amplifier les oscillations électromagnétiques aux dépens de quanta émis par les transitions d'électrons de la bande *c* à la bande *v* [2011].

Pour qu'un système à population inversée fonctionne en régime de générateur on doit lui imposer un couplage à réaction; dans les lasers le couplage à réaction est généralement assuré par une cavité résonnante constituée par deux miroirs plans parallèles [2012, 2013]. Dans le cas de lasers à semiconducteurs le cristal constitue lui-même la cavité résonnante, car, présentant une constante diélectrique $\varkappa$ élevée, les faces polies de l'échantillon peuvent réfléchir près du tiers des radiations produites. Les premiers lasers à semiconducteurs ont été réalisés en utilisant des jonctions *p-n* dans GaAs [2014, 2015]; par la suite on a utilisé l'excitation par faisceau électronique [2016], puis l'excitation optique [2017]. La monochromaticité élevée des radiations produites par les lasers tient à ce que la fréquence des quanta produits lors d'une émission induite est strictement la même que celle du quantum initial provoquant l'émission induite. La largeur des raies émises par les lasers à jonction *p-n* utilisant des cristaux de GaAs est inférieure à 0,0017 Å [2018]. Le tableau I.29 reproduit d'après [2010] la liste de matériaux semiconducteurs utilisés pour réaliser des

Tableau I.29

Quelques données sur les lasers à semiconducteurs

Matériaux semiconducteurs	Longueurs d'onde des radiations émises µm	Procédé d'excitation	Références
CdS	0,5	faisceau d'électrons rapides	2016
CdTe	0,8	idem	2019
GaAs	0,85	idem	2020
		jonction *p-n*	2014, 2015
		excitation optique	2017
InP	0,9	jonction *p-n*	2021
GaSb	1,6	jonction *p-n*	2022
		faisceau d'électrons rapides	2023
InAs	3,2	jonction *p-n*	2024
		faisceau d'électrons rapides	2025
InSb	5,3	jonction *p-n*	2026
		faisceau d'électrons rapides	2027
PbTe	6,5	jonction *p-n*	2028
PbSe	8,5	idem	2028
GaAs-GaP	0,65-0,9	idem	2029
InAs-InP	0,9-3,2	idem	2030
GaAs-InAs	0,85-3,2	idem	2031

lasers à semiconducteurs d'une gamme donnée de longueurs d'onde.

Une caractéristique essentielle des lasers à jonctions *p-n* est leur rendement élevé, atteignant aujourd'hui 70-80 % [2032]. Les lasers à excitation optique monochromatique peuvent également présenter un grand rende-

ment si la fréquence des radiations d'excitation est peu différente de la fréquence des radiations émises [2033]. Une autre caractéristique importante des lasers à semiconducteurs est qu'ils présentent un taux d'amplification important, atteignant plusieurs milliers de cm^{-1}. C'est cette particularité qui permet de réaliser des générateurs lasers dont les dimensions sont de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde émise, donc de quelques microns seulement. Les temps caractéristiques de ces cavités résonnantes sont minimes ($\approx 10^{-12}$-10^{-13} s), ce qui ouvre de nouvelles perspectives pour la réalisation de circuits et d'éléments à fonctionnement ultrarapide, pouvant être utilisés pour créer des calculatrices à laser ultrarapides [2010].

Les faibles dimensions des lasers à semiconducteurs permettent de réaliser des amplifications quantiques d'une extraordinaire sensibilité, puisque celle-ci augmente lorsque le nombre de modes pouvant apparaître dans une cavité résonnante diminue. Déjà en 1964 on a réalisé des amplificateurs de lumière avec un coefficient d'amplification ≈ 2000 [2034].

De toutes les sources de radiations lumineuses connues les lasers produisent des raies d'émission les plus fines et la plus forte densité spectrale des radiations émises. La température efficace des radiations émises par un laser atteint 10^{10}-10^{12} K donc 10^{7}-10^{8} fois plus élevée que la température des radiations solaires. La haute directivité du faisceau laser permet de l'utiliser pour les télécommunications cosmiques. Les lasers existant à l'heure actuelle peuvent permettre d'assurer des liaisons à des distances estimées à 10 années lumière [2035].

La grande puissance et la haute directivité des faisceaux lasers permettent de les utiliser pour exercer à distance des actions sur la matière, notamment pour atteindre de très hautes températures dans de petits volumes. Les faisceaux lasers sont utilisés pour « forer » des canaux extra-fins dans des matériaux de très grande dureté e

réfractaires, pour les souder ou les tronçonner. Les lasers servent à réaliser de nouveaux étalons de fréquence, de temps et de longueur, ce qui rehausse la précision des expériences. Les fondements de l'électronique quantique moderne ont été établis dans les recherches consacrées à l'élaboration de radiotélescopes de grand pouvoir séparateur utilisant des faisceaux moléculaires. Le rôle primordial qu'ont joué ces recherches pour le développement ultérieur de l'électronique quantique a été consacrée par l'attribution du prix Nobel de physique de 1964 aux physiciens soviétiques N. Bassov et A. Prokhorov et au physicien américain Ch. Townes.

A. Prokhorov [2038] a avancé l'idée de générateurs quantiques dont le fonctionnement est basé sur des transitions biquantiques [2039-2041] : si on a réussi à réaliser une inversion de population entre deux niveaux dont la différence d'énergie vaut $h\nu$, on peut s'attendre à la génération de signaux de fréquence ν_1 et ν_2 telles que

$$\nu_1 + \nu_2 = \nu. \qquad (I.346)$$

Un dispositif basé sur ce principe permet d'assurer une croissance plus rapide de la densité de champ que dans un laser conventionnel et ouvre des perspectives réelles de créer des dispositifs fonctionnant à toute fréquence ν satisfaisant à la condition (I.346).

I.18. Les propriétés photoélectriques

La photoconductivité

On entend par photoconductivité la variation que subit la conductibilité électrique d'un semiconducteur soumis à l'action d'un rayonnement électromagnétique.

Dans le cas de la photoconductivité déterminée par une variation de concentration de porteurs (effet photoélectrique interne) la variation de conductivité due à

l'éclairement est égale à:

$$\Delta\sigma_n = eu\Delta n; \qquad (I.347)$$

Δn est l'accroissement de concentration de porteurs de charge, déterminé par le transfert de porteurs de leurs états liés à l'état libre [1706, 2047].

La photoconductivité peut résulter également d'une absorption par les porteurs libres d'une seule bande [2048].

Des études de l'influence d'une photoexcitation sur la mobilité de porteurs dans CdS et CdSe [2049] ont montré que l'hypothèse généralement admise selon laquelle la mobilité reste invariable lors des processus de photoconductivité est fausse dans la majorité des cas. Les variations en paliers de la mobilité que l'on observe parfois lorsqu'on fait varier l'intensité de la photoexcitation ont été interprétées dans [2049] par des variations de l'état de charge (neutralisation ou ionisation) des centres d'impuretés. Une allure compliquée des variations de mobilité s'observe dans d'autres processus hors d'équilibre, par exemple dans celui de la conductivité thermostimulée, de l'extinction de la photoconductivité par action de la chaleur ou d'un rayonnement infrarouge [2050-2054].

Lorsqu'on se trouve dans les conditions où $n = n_0 = \text{const}$ et que l'éclairement de l'échantillon provoque une variation de mobilité on dit qu'on a affaire à une photoconductivité de mobilité:

$$\Delta\sigma_u = en\Delta u. \qquad (I.348)$$

Ce type de photoconductivité n'est notable que lorsque l'énergie des photons incidents est petite (inférieure aux plus faibles énergies d'ionisation des centres d'impuretés). La photoconductivité varie dans ce cas proportionnellement à $1/\omega^2$ tant que $\omega \gg \frac{1}{\tau}$; lorsque la photoconductivité est indépendante de la fréquence.

Lorsque la concentration de centres d'impureté de faible énergie d'ionisation est suffisamment grande, les fonctions d'onde des états d'impureté se recouvrent partiellement. Dans ces conditions un électron peut transiter d'un centre à un autre par effet tunnel; lorsque l'échantillon est soumis à l'action d'un champ électrique extérieur E ces transitions électroniques donnent lieu à une conduction par sauts. L'illumination d'un semiconducteur provoquant l'apparition ou une augmentation de concentration d'électrons libres correspondant à ces niveaux d'énergie renforcera la conduction par sauts et donnera donc lieu à une photoconductivité par sauts [1080, 2055]. Dans les conditions où les fonctions d'ondes des centres d'impuretés se recouvrent partiellement les transitions optiques de porteurs de charge par effet tunnel entre des centres d'impuretés voisins d'espèces différentes deviennent possibles [2056]. Si la concentration de centres de plus faible énergie d'ionisation est suffisamment grande, un porteur de charge qui a été optiquement excité depuis un niveau profond jusqu'à ces niveaux de faible énergie, participera à la conduction par sauts entre les centres d'impuretés correspondants. On se trouve donc en présence d'un processus de photoconductivité où les porteurs excités par la lumière ne parviennent pas jusqu'à la bande de conduction.

Les questions relatives à la photoconductivité dans les semiconducteurs sont largement traitées dans plusieurs monographies [1706, 2047, 2057, 2089], dans la mise au point [2058] et nombre d'articles de revue [296, 507, 1979, 2059-2088].

Les forces photoélectromotrices

Dans le cas où l'illumination d'un semiconducteur n'est pas uniforme et qu'il y apparaît un gradient de concentration de porteurs hors d'équilibre, les courants de diffusion donnent lieu à l'apparition dans la masse du

semiconducteur d'un champ électrique interne et d'une force électromotrice. La f.é.m. qui se manifeste dans ces conditions porte le nom de f.é.m. de Dember.

Si l'on considère un semiconducteur à conductibilité ambipolaire, on aura dans le cas unidimensionnel:

$$\left.\begin{aligned} j_n &= enu_nE + u_nkT\frac{dn}{dx} \\ j_p &= epu_pE - u_pkT\frac{dp}{dx} \end{aligned}\right\}, \tag{I.349}$$

où E est le champ électrique interne qui apparaît lors de l'illumination d'un semiconducteur dont la neutralité électrique n'est alors plus respectée. Le courant total est

$$j = j_n + j_p = e(nu_n + pu_p)E + kT\left(u_n\frac{dn}{dx} - u_p\frac{dp}{dx}\right). \tag{I.350}$$

En circuit ouvert $j = 0$ et le champ de Dember est égal à:

$$E = -\frac{kT}{e}\frac{u_n\frac{dn}{dx} - u_p\frac{dp}{dx}}{nu_n + pu_p}. \tag{I.351}$$

Dans le cas particulier d'une conductibilité monopolaire ($p = 0$) on aura

$$E = -\frac{kT}{e}\frac{1}{n}\frac{dn}{dx} \tag{I.352}$$

et la f.é.m. de Dember entre les points x_1 et x_2 où les concentrations valent respectivement n_1 et n_2 sera égale à:

$$V_{1,2} = \int_{x_1}^{x_2} E(x)\,dx = \frac{kT}{e}\ln\frac{n_2}{n_1}. \tag{I.353}$$

L'absorption de radiations lumineuses donnant lieu à un processus de photoionisation provoque une augmen-

tation de l'énergie des électrons et des trous, sans que ceux-ci soient spatialement séparés.

Une force photoélectromotrice ne peut se manifester que si ces charges peuvent être séparées. Dans un cristal homogène la séparation spatiale des charges électriques peut se produire dans les cas suivants :

a) les porteurs de charge de signes différents possèdent des mobilités différentes et diffusent donc à des vitesses différentes ; c'est la cause directe de l'apparition d'une f.é.m. de Dember dans un cristal soumis à une illumination non uniforme;

b) le cristal est soumis à l'action d'un champ magnétique H dirigé perpendiculairement à la direction de diffusion des électrons et des trous ; ceux-ci sont alors dirigés dans des sens opposés le long d'une direction qui est perpendiculaire aux flux de diffusion et au champ H, ce qui détermine l'apparition de l'effet photomagnétique de Kikoïne-Noskov [2090-2092], dont on trouvera une analyse détaillée dans les monographies [1706, 2093].

Lorsque les cristaux que l'on soumet à l'illumination ne sont pas homogènes (jonctions p-n, n^+-n ou p^+-p, ou bien existence de gradients ∇n) c'est le champ interne E qui assure la séparation spatiale de charge de signes opposés [578-580, 571, 2094].

On trouvera dans [2095] une analyse théorique générale des forces photoélectromotrices apparaissant dans les semiconducteurs.

Les questions relatives à l'influence qu'exercent les centres de recombinaison et les niveaux-pièges sur la relaxation de la conductivité excédentaire et diverses caractéristiques stationnaires des effets photoélectriques sont examinées dans l'ouvrage [1706]. Les questions relatives aux applications pratiques de dispositifs tels que les photopiles solaires, les photorésistances, les photodiodes, les phototriodes, etc. sont traitées dans plusieurs monographies [2096-2101].

I.19. Les propriétés magnétiques

Tous les corps existant dans la nature sont classés selon leurs propriétés magnétiques en plusieurs groupes: les corps diamagnétiques, paramagnétiques, ferromagnétiques, antiferromagnétiques et ferrimagnétiques (ou ferrites).

Les moments magnétiques du proton et du neutron sont de trois ordres de grandeur plus petits que le moment magnétique de l'électron, ce qui permet de poser en première approximation que les propriétés magnétiques d'un atome isolé sont entièrement déterminées par les propriétés magnétiques de ses électrons.

Le moment magnétique global P_{at} d'un atome est égal à la somme géométrique des moments magnétiques orbitaux, et des moments magnétiques de spin des électrons appartenant à l'atome considéré:

$$\vec{P}_{at} = \Sigma\vec{P}_{orb} + \Sigma\vec{P}_{sp}. \qquad (I.354)$$

La valeur la plus petite que peut avoir le moment magnétique orbital d'un électron est appelée magnéton de Bohr, $\mu_B = \frac{e}{2mc}\hbar = -9{,}27\cdot10^{-21}$ erg/Gs. On démontre que le rapport gyromagnétique (i.e. le rapport du moment magnétique au moment mécanique) est égal à:

$$\Gamma_{orb} = \frac{e}{2mc}. \qquad (I.355)$$

Le moment magnétique de spin est égal au magnéton de Bohr $\mu_B = \frac{e}{2mc}\hbar$, mais le rapport gyromagnétique de spin est égal à:

$$\Gamma_{sp} = 2\Gamma_{orb} = \frac{e}{mc}. \qquad (I.356)$$

Le diamagnétisme

La susceptibilité magnétique par unité de volume χ est définie comme le rapport

$$\chi = \frac{M}{H}, \qquad (I.357)$$

où M est l'aimantation (moment magnétique de l'unité de volume) et H l'intensité du champ magnétique.

La susceptibilité molaire est généralement désignée par le symbole χ_M. Dans le système d'unité gaussien $B = \mu H = H + 4\pi M$, de sorte que la perméabilité magnétique est :

$$\mu = \frac{B}{H} = 1 + 4\pi\chi. \qquad (I.358)$$

Les matériaux pour lesquels $\chi < 0$ sont dits diamagnétiques, tandis que ceux pour lesquels $\chi > 0$ sont dits paramagnétiques.

On démontre [62] que la formule de Langevin pour la susceptibilité diamagnétique par unité de volume s'écrit, compte tenu des termes correctifs introduits par Pauli,

$$\chi = -\frac{ze^2N}{6mc^2}\overline{r^2}, \qquad (I.359)$$

où N est le nombre d'atomes par unité de volume; z le nombre d'électrons; $\overline{r^2}$ la valeur moyenne du carré de la distance de séparation entre le noyau atomique et les électrons. On trouvera un exposé développé des propriétés diamagnétiques des corps solides dans [2102, 2103].

Le paramagnétisme

Considérons un milieu comportant N atomes par unité de volume, chaque atome possédant un moment magnétique p.

Sous l'action d'un champ magnétique extérieur H le milieu subit une aimantation, déterminée par l'alignement des moments magnétiques p le long de H; la valeur de l'aimantation est donnée par

$$M = NpL(a), \tag{I.360}$$

avec $a = \frac{pH}{kT}$; $L(a) = \operatorname{cth} a - \frac{1}{a}$ est la fonction de Langevin. Lorsque $a \ll 1$, $\operatorname{cth} a$ peut être développée en série et $L(a) \cong \frac{a}{3}$, en conséquence $M \cong \frac{Np^2H}{3kT}$. Dans ces conditions

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{Np^2}{3kT} = \frac{C}{T} \quad \text{(loi de Curie)}, \tag{I.361}$$

$C = Np^2/3k$ étant la constante de Curie.

La théorie quantique du paramagnétisme arrive à des résultats peu différents de ceux que fournit la théorie classique (voir ci-dessus) [62].

Le champ extérieur H, en incurvant la trajectoire des électrons de conductibilité d'un cristal, impose à cette trajectoire la forme d'une hélice dont l'axe est parallèle à la direction de H; cette loi de mouvement des électrons fait apparaître le diamagnétisme de Landau. Mais les électrons possédant un moment magnétique de spin subissent de la part du champ H une action qui les oriente le long de H et fait apparaître un effet paramagnétique. Dans les métaux l'intensité de l'effet diamagnétique est trois fois plus faible que celle de l'effet paramagnétique, ce qui fait qu'en définitive le gaz électronique est paramagnétique. Le principe de Pauli impose de sévères restrictions sur les orientations que peuvent prendre les moments magnétiques de spin des électrons de conductibilité d'un métal : les niveaux d'énergie permises sont occupés chacun par une paire d'électrons possédant des spins d'orientations antiparallèles. De ce fait dans un champ H nul le moment magnétique résultant de tous

les électrons est nul. Lorsque $H \neq 0$, l'énergie potentielle de tout électron dont le moment magnétique est parallèle au champ est plus petite que celle d'un électron dont le spin est antiparallèle au champ. Le premier électron se trouve donc dans une situation plus favorable que le second. Sous l'action du champ extérieur H un certain nombre des moments magnétiques antiparallèles se trouvent « culbutés » et alignés dans le sens du champ et par conséquent placés dans un état énergétique plus favorable; comme un niveau donné ne peut être occupé par deux électrons ayant même valeur de spin, les électrons qui ont été culbutés iront occuper des niveaux de plus grande énergie et en définitive le gaz électronique d'un métal manifeste des propriétés paramagnétiques.

Ce processus n'est cependant réalisable qu'à proximité de $\mathcal{E}_{max}$, à l'intérieur d'une bande dont la largeur est de $2\ kT$ environ. L'énergie requise pour renverser un spin dans un champ de 10 Oe représente 10^{-4} eV environ. La fraction du nombre total d'électrons (déterminée par la valeur du rapport $T/T_{\text{dégénérescence}}$) qui ont été « renversés » est peu importante. De ce fait le paramagnétisme des électrons d'un métal est faible et varie peu avec la température. Par contre, la susceptibilité paramagnétique des électrons d'un semiconducteur dépend fortement de T conformément à la relation

$$\chi_{el}(T) = AT^{1/2} \exp\left(-\frac{\Delta\mathcal{E}}{2kT}\right).$$

Dans les semiconducteurs le paramagnétisme des électrons est cependant affaibli par le dia et le paramagnétisme de réseau, ce qui fait qu'il est difficile d'observer la variation thermique prévue par la relation ci-dessus.

Le ferromagnétisme

Les corps qui sont capables de manifester une aimantation constante même en l'absence d'un champ H extérieur sont appelés corps ferromagnétiques (Fe, Co, Ni,

etc.). L'existence du ferromagnétisme est déterminée par l'orientation le long d'une même direction des moments magnétiques permanents de certains groupements d'atomes. Les théories du ferromagnétisme attribuent un rôle de premier plan à ce que les atomes des corps ferromagnétiques possèdent des couches électroniques *d* et *f* incomplètes. Le ferromagnétisme est intimement lié aux interactions d'échange des électrons. La théorie du ferromagnétisme permet de calculer les interactions d'échange dans les métaux en tenant compte de la configuration des bandes d'énergie incomplètement occupées ainsi que de différents autres effets contribuant à ordonner ou désordonner le système, par exemple les interactions coulombiennes des électrons. Le maximum d'aimantation qui correspond à l'alignement de tous les spins doit se réaliser à $T = 0$ K ; cependant un ordonnancement parfait de tous les spins ne se réalise pas même au zéro absolu par suite de différents effets démagnétisants, telles les interactions d'électrons *d* avec les électrons de conductibilité et les défauts de réseau. A mesure qu'augmente la température, l'aimantation des ferromagnétiques diminue et devient nulle à la température de Curie. Au-dessus du point de Curie les corps ferromagnétiques se comportent comme n'importe quel corps typiquement paramagnétique.

On désigne par le terme antiferromagnétisme [2104] l'ensemble de propriétés que présente tout un groupe de corps solides appelés corps antiferromagnétiques, dans lesquels les forces de liaisons interatomiques imposent une orientation antiparallèle des aimants élémentaires voisins. Lorsque le champ extérieur est nul et la température n'est pas trop élevée, on observe dans les antiferromagnétiques une structure magnétique ordonnée, dont l'aimantation résultante est nulle. Une aimantation résultante non nulle n'apparaît que sous l'action d'un champ H_{ext}. La susceptibilité des antiferromagnétiques croît avec la température jusqu'à la température de Néel

T_N (c'est l'équivalent du point de Curie pour les corps antiferromagnétiques); au-dessus de T_N les corps antiferromagnétiques se comportent comme des corps paramagnétiques, dont la susceptibilité obéit à la loi de Curie-Weiss.

A la différence des antiferromagnétiques, les corps dits ferrimagnétiques présentent un moment magnétique résultant fini même lorsque le champ H_{ext} est nul. Selon les conceptions théoriques modernes le ferrimagnétisme représente une manifestation des propriétés magnétiques d'atomes (ou d'ions) dont les couches électroniques d ou f sont incomplètement occupées, et qui de ce fait possèdent un moment magnétique (orbital et de spin) non compensé.

La susceptibilité magnétique totale χ d'un semiconducteur est égale à la somme de la susceptibilité magnétique de réseau χ_L et de la susceptibilité magnétique des porteurs de charge χ_c. On détermine la valeur de χ_L en utilisant des cristaux de haute pureté, tandis que la valeur de χ_c est donnée par la différence $\chi - \chi_L$ bien que ce procédé expérimental ne saurait être considéré comme rigoureux [2105]. D'une manière générale on écrira:

$$\chi = \chi_L + \chi_c = \chi_L + (\chi_s + \chi_O), \qquad (I.362)$$

où χ_s est la composante paramagnétique de la susceptibilité déterminée par le spin des porteurs de charge; χ_O la composante diamagnétique qui est due à leur mouvement orbital. Dans les semiconducteurs où m^* est petite

$$\chi_O \gg \chi_s.$$

La susceptibilité magnétique du Ge a fait l'objet de l'étude [2106]. La fig. I.85 représente la variation thermique de la susceptibilité diamagnétique de différents échantillons de n-Ge: 1 — $n_e = 7 \cdot 10^{17}$; 2 — — $1 \cdot 10^{18}$; 5 — $1{,}3 \cdot 10^{14}$ cm^{-3}; de p-Ge: 3 — $n_p =$ $= 5{,}4 \cdot 10^{17}$; 4 — $2{,}1 \cdot 10^{17}$ cm^{-3}.

Il ressort de l'étude [2106] que le diamagnétisme orbital de Landau des porteurs libres χ_O est plus grand que χ_s, aussi bien dans les cristaux de type n que dans les cristaux de type p. En admettant que les lois de la statistique classique soient applicables et en écrivant [2107] :

$$\chi_c = \frac{n\mu_B}{kT}\left[\left(\frac{g}{2}\right)^2 - \frac{1}{3}\left(\frac{m_0}{m^*}\right)^2\right] \qquad (I.363)$$

(n est la concentration de porteurs de charge; $\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc}$ est le magnéton de Bohr; $g \approx 2$), on tire des données de la fig. I.85 que $\frac{m_0}{m_p^*} \approx 4$ et $\frac{m_0}{m_e^*} \approx 6$. Les termes figurant entre crochets du deuxième membre de (I.363) correspondent l'un à l'existence du paramagnétisme de spin, et l'autre au diamagnétisme orbital des porteurs. Les mesures de susceptibilité magnétique de Ge dans l'intervalle $65 \leqslant T \leqslant 300$ K ont permis de trouver : $m_e^* = (0{,}15 \pm \pm 0{,}02)\, m_0$ et $m_p^* = (0{,}23 \pm \pm 0{,}03)\, m_0$ [2108].

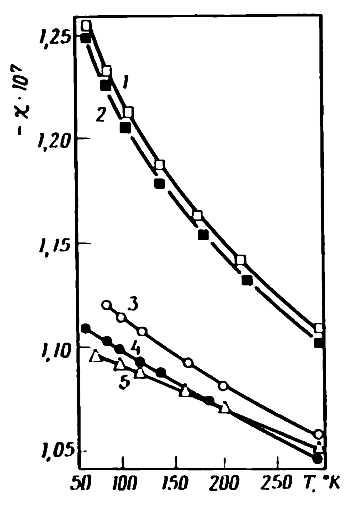


Fig. I.85

Les mesures à hautes températures ont montré qu'au-dessus de 800 K, χ augmente par suite de l'apparition de porteurs intrinsèques [2109]. Dans les études [2110-2112] on a effectué des mesures jusqu'à la température de l'hélium liquide sur des échantillons de Ge recouvrant une large gamme de concentrations de porteurs [2112]. L'intérêt des mesures aux basses températures se fonde sur les considérations suivantes :

1) lorsque la valeur de kT est petite, la région du niveau de Fermi est bien délimitée, de sorte que la frontière au-delà de laquelle on trouve les états occupés par des électrons l'est aussi ;

2) la susceptibilité magnétique d'un gaz électronique dégénéré, déterminée à basse température, est proportionnelle à $\sqrt[3]{n_e}$ (si le gaz électronique n'est pas dégénéré $\chi \sim n_e$), ce qui fait que l'imprécision des déterminations de n_e se reflète moins sur la mesure de n_e;

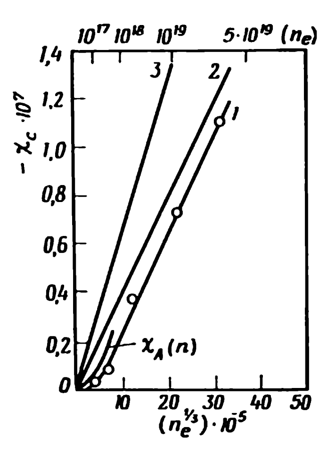


Fig. I.86

3) ce n'est qu'aux basses températures qu'il devient possible de déterminer χ correspondant aux porteurs localisés (« gelés » sur les niveaux d'impuretés).

Comme l'énergie d'ionisation des donneurs $\Delta\mathscr{E}_1 \approx 0$ dès que $N_d \approx 10^{17}$ cm^{-3}, les mesures de χ_c effectuées sur des échantillons de n-Ge où $1 \cdot 10^{17} \leqslant n_e \leqslant 3 \cdot 10^{19}$ cm^{-3} [2112], montrent que les porteurs de charge restaient dans la bande c même à la température de l'hélium liquide et χ_c était donc indépendante de la température. La dépendance de la concentration de χ_c d'un gaz électronique dégénéré déterminée dans [2112] est représentée par la courbe *1* de la fig. I.86. Les courbes *2* et *3* calculées par application des formules de Landau-Peierls et de Pauli, en posant que $m_{\parallel}^* = 1{,}6\ m_0$ et $m_{\perp}^* = 0{,}082\ m_0$ pour les 4 ellipsoïdes du type (111) (courbe *2*) ou pour 8 ellipsoïdes (courbe *3*). La courbe $\chi_A\ (n)$ représente une estimation approximative du diamagnétisme qui correspondrait aux électrons qui seraient fixés sur les centres donneurs [2113]. La fig. I.86 montre que le nombre de vallées du type (111) de la bande c de n-Ge est égal à 4 et non pas à 8.

A $T = 0$ K le niveau de Fermi se trouve dans les trois échantillons les plus fortement dopés à 0,01, 0,04 et 0,08 eV au-dessous du bord de la bande de conductibilité. Les données de la fig. I.86 montrent que jusqu'aux valeurs de n_e qui déplacent le niveau de Fermi à 0,08 eV au-dessous du bord de la bande c, sa parabolicité n'est pas altérée. On peut donc estimer que la conclusion à laquelle sont arrivés les auteurs de [2114] après étude de χ entre 77 et 300 K, que la bande c de n-Ge s'écarte de la forme parabolique à mesure qu'augmente la concentration d'électrons, pourrait être attribuée à ce qu'ils n'ont pas tenu compte de la nécessité de traiter le gaz électronique d'abord selon les lois de la statistique des systèmes dégénérés, puis des systèmes non dégénérés, car cette transition rend fort délicate l'interprétation des résultats expérimentaux.

Dans [2111, 2115] certaines données obtenues lors de mesures de χ aux basses températures sur des échantillons à concentrations intermédiaires de porteurs ($n_e \approx$ $\approx 10^{17}$ cm^{-3}) sont interprétées en partant de l'idée d'une conductibilité déterminée par une zone d'impureté.

Les mesures de χ de n-Ge ($n_e \approx 8 \cdot 10^{16}$ cm^{-3}) et de n-Si ($6 \cdot 10^{18}$ cm^{-3}) $T = 297$ K et $T = 138$ K [2116] ont permis de calculer des valeurs de m^* peu différentes de celles déterminées par la résonance de cyclotron.

La susceptibilité magnétique de p-Ge a été déterminée à différentes températures comprises entre 1,3 K et 300 K sur des échantillons dont la concentration de trous était comprise entre $5 \cdot 10^{17} \leqslant n_p \leqslant 5 \cdot 10^{20}$ cm^{-3} [2117]. Il ressort de ces expériences que le niveau de Fermi contacte le bord supérieur de la bande de valence lorsque $n_p \approx$ $\approx 1{,}3 \cdot 10^{20}$ cm^{-3}.

Les propriétés magnétiques des porteurs libres dans des bandes d'énergies permises non sphériques et non paraboliques ont été étudiées dans [2118]. Il a été établi que la susceptibilité diamagnétique de Landau-Peierls

dépend notablement du degré de non-parabolicité (lorsque la non-parabolicité est importante il peut même arriver que le signe de χ s'inverse).

A la fusion la susceptibilité magnétique du Ge passe brusquement de $-1{,}1\cdot10^{-7}$ CGS à $+0{,}56\cdot10^{-7}$ CGS, puis croît linéairement en fonction de la température [2119]. La transition du diamagnétisme du Ge solide au paramagnétisme du Ge liquide est attribuée au passage du Ge de l'état semiconducteur à un état « métallisé ».

La susceptibilité magnétique de n-Si a été mesurée entre 3 K et 300 K sur des échantillons de différentes concentrations: $3\cdot10^{16} \leqslant n_e \leqslant 3\cdot10^{19}$ cm^{-3} [2120]. La contribution de la composante diamagnétique des électrons libres à la susceptibilité χ des échantillons a été évaluée à partir des données expérimentales obtenues aux températures les plus élevées. Une estimation de m_n^* à partir de résultats expérimentaux de cette étude fournit des valeurs qui sont de 25 % environ plus grandes que les valeurs de la masse effective des électrons déterminées par la méthode de résonance de cyclotron. On notera que dans [2116] les résultats des deux procédés de détermination étaient comparables.

Dans [2134] on présente les résultats de mesures de la susceptibilité magnétique χ et de la piézorésistance d'échantillons de n-Si fortement dopés au phosphore: $6\cdot10^{18} \leqslant N_P \leqslant 1{,}5\cdot10^{20}$ cm^{-3}, à des températures comprises entre 1,5 K et 500 K.

Les données relatives à la piézorésistance permettent de conclure qu'un dopage important n'entraîne pas de variations de la structure de bande de n-Si par rapport à des cristaux purs.

Mais les données de l'étude de χ de ces échantillons ne confirment pas cette conclusion:

1) aux températures les plus basses on constate la prédominance d'un paramagnétisme supplémentaire du type Curie-Weiss;

2) l'importance du paramagnétisme de Pauli ne peut être expliquée qu'en admettant que m_n^* prend de grandes valeurs (généralement admises) qui dépendent de la concentration.

Dans cette étude on examine les causes probables des anomalies observées.

Le paramagnétisme dû au spin des électrons libres dans n-Si a été déterminé (à 9000 MHz) entre 4 et 300 K [2121]. Le rayonnement hyperfréquence était absorbé par un effet de résonance lorsque se trouvait satisfaite la relation

$$\hbar\omega = g\mu_B H, \qquad (I.364)$$

où $g = 2{,}001 \pm 0{,}001$; μ_B est le magnéton de Bohr.

La susceptibilité paramagnétique déterminée par les spins des électrons libres était déterminée en mesurant le taux d'absorption. Entre 77 et 300 K on a trouvé que $1/\chi$ dépend de T suivant une loi linéaire; la pente de ces droites permet de déterminer la concentration des porteurs n_e; les valeurs de celle-ci sont en bon accord avec les résultats de mesures de l'effet Hall. Cette concordance témoigne du rôle dominant du paramagnétisme, déterminé par le spin des électrons de conductibilité, qui a été mesuré dans l'étude [2121] et de l'interprétation correcte des résultats obtenus.

La résonance de spin des électrons localisés sur les centres d'impuretés dans n-Si a été déterminée dans [2122] (à 4,2 K lorsque les atomes d'impuretés peuvent retenir sur leur orbite des électrons de valence à spin non compensé). La résonance paramagnétique des électrons de cristaux de Si a fait l'objet de plusieurs études [2123-2133]. On trouvera dans la monographie de S. Vonsovsky une mise au point et une généralisation des données factuelles concernant les propriétés magnétiques de corps dia, para, ferro, antiferro et ferrimagnétiques [2350].

Les dispositifs utilisant les propriétés magnétiques des solides

Les propriétés magnétiques des solides sont largement mises à profit pour la réalisation de nombreux dispositifs et de différents appareils de mesure. Un exemple typique est l'amplificateur paramagnétique qui est un amplificateur quantique d'ondes électromagnétiques utilisant des matériaux cristallins paramagnétiques. La gamme de fréquences des amplificateurs paramagnétiques est déterminée par l'espacement entre les niveaux d'énergie des ions paramagnétiques, dédoublés sous l'action simultanée du champ électrique du réseau cristallin et d'un champ magnétique extérieur H [2135].

Les matériaux ferromagnétiques (corps simples et alliages) sont largement utilisés dans de nombreux domaines des sciences et des techniques.

Le développement des connaissances relatives aux effets linéaires et non linéaires qui se manifestent dans la résonance ferromagnétique a stimulé l'élaboration de toute une gamme de dispositifs UHF, tels les valves et les circulateurs, les générateurs et les amplificateurs à ferrites, les convertisseurs paramétriques de fréquence et les limiteurs de puissance [2136, 2137].

I.20. La supraconductibilité des semiconducteurs

La résistivité ρ de certains métaux et alliages décroît brusquement aux basses températures depuis une valeur finie jusqu'à une valeur nulle; la température à laquelle se produit cette disparition de résistivité est appelée température critique (T_c).

Depuis 1911, date à laquelle Kammerling-Onnes a découvert la supraconductibilité du Hg, on a assemblé une masse énorme de données factuelles et on a élaboré la théorie de cet extraordinaire phénomène [2138-2142].

L'origine de la supraconductibilité réside en la formation de paires électroniques, ce qui confère au gaz électronique des propriétés de suprafluidité. Le traitement du problème en termes de mécanique quantique montre que les forces qui sont responsables de la formation de paires électroniques ne se manifestent que parce qu'il se produit constamment un échange de phonons entre les électrons. Les paires d'électrons qui apparaissent comme une conséquence de l'échange de phonons sont constituées par des électrons de spins opposés, de sorte que le spin résultant de ces paires est égal à zéro. L'énergie de liaison d'une telle paire d'électrons dépend de l'état de l'ensemble des électrons et à $T = 0$, pour le modèle d'un métal isotrope, cette énergie vaut 2Δ (0) avec

$$\Delta (0) = 2\hbar\omega_D \exp\left(-\frac{2\pi^2\hbar^2 v_F}{g^2 p_F}\right),$$

où ω_D est la fréquence de Debye; g une constante qui caractérise l'interaction des électrons et des phonons; v_F et p_F la vitesse de l'impulsion de l'électron à la frontière de Fermi.

L'énergie minimum d'une quasi-particule, ou ce qui revient au même, l'intervalle d'énergie Δ apparaissant dans le spectre énergétique des électrons, varie avec la température de la manière suivante : $\Delta (T_c) = 0$; $\Delta (0) = mT_c$ avec $1,5 \leqslant m \leqslant 2$. Il en résulte que $T_c \sim \omega_D$ et c'est ce qui explique l'effet isotopique qui consiste dans la variation : $T_c \sim M^{-1/2}$ (M étant la masse de l'atome isotope) que l'on observe dans la majorité de supraconducteurs purs. L'existence d'une discontinuité Δ dans le spectre énergétique d'un supraconducteur entraîne l'existence de dépendances entre les grandeurs caractéristiques et le nombre d'états électroniques excités du type $\sim \exp\left[-\frac{\Delta(0)}{T}\right]$. Au nombre de ces grandeurs caractéristiques on trouve : la capacité thermique électronique, la conductibilité thermique, le coefficient d'absorption des radiations électromagnétiques basse fréquence, etc.

Au cours de ces dernières années on manifeste un profond intérêt pour les particularités que présente la supraconductibilité de corps non métalliques.

Dans [2143-2145] on a développé les considérations qui déterminent la possibilité de la transition d'un corps semiconducteur dans un état supraconducteur; il importe pour cela que le semiconducteur ayant une structure de bandes multiellipsoïdale se caractérise par:

a) une importante constante d'interactions phonons-électrons;

b) une grande concentration de porteurs de charge;

c) une grande valeur de la susceptibilité diélectrique et une grande valeur de la masse effective des porteurs de charge.

A l'heure actuelle on a expérimentalement établi la transition à l'état supraconducteur des semiconducteurs suivants: GeTe; SnTe; $SrTiO_3$; $(Ba_xSr_{1-x})\cdot TiO_3$, $(Ca_ySr_{1-y})\cdot TiO_3$[2146].

Dans Ge, Si, Se, Te on n'observe l'apparition d'une supraconductibilité que lorsqu'ils sont soumis à une forte pression de 120 kbar [2147-2150]. La fig. I.87 représente les courbes des transitions de l'état normal à l'état supraconducteur de Ge (sous une pression de 120 kbar) et de Si (sous une pression de 120-130 kbar),

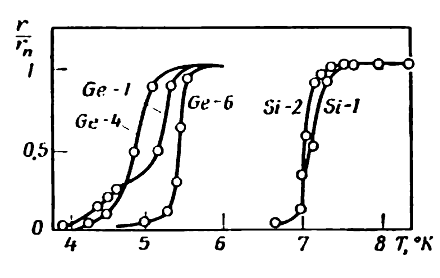


Fig. I.87

selon les données de [2149]. Les transformations polymorphes que subissent Ge et Si sous pression sont malheureusement parfaitement réversibles, de sorte que dès que l'on supprime la pression qui était appliquée, la supraconductibilité de Ge, de Si, de Se et de Te disparaît aussitôt.

Le problème le plus important dans les recherches sur la supraconductibilité est celui de l'élévation de la température critique T_c (tableau I.30). Au cours d'une étude de la dépendance de T_c avec la composition d'alliages Nb-Sn-Al-Ge, on a trouvé que le maximum de T_c se situe à proximité d'une composition répondant à la formule $(Nb_3Al)_4$ Nb_3Ge; par un traitement thermique convenable de cet alliage on arrive à atteindre un T_c de 19 K [2151] et même de 20 K [2152].

Tableau I.30

Valeurs de T_c d'alliages supraconducteurs, de leurs conductibilités thermiques et de leurs températures de Debye [2150]

Formule de l'alliage supraconducteur	T_c K	$\lambda \cdot 10^4$ cal/mole·degré	Θ K
Nb_3Sn	18,05	150	290
V_3Ga	16,6	244	310
V_3Si	17,1	186	330
V_3Ge	6,1	73	405
Mo_3Ir	8,5	30	325

La dépendance $T_c(n_e)$ de $SrTiO_3$ pour $10^{18} \leqslant n_e \leqslant 10^{21}$ cm^{-3}, n_e étant déterminée par mesure de l'effet Hall, a fait l'objet d'études détaillées dans [2153], [2154]; les résultats sont représentés fig. I.88 ($\Delta\mathscr{E} \approx 3,15$ eV,

$m_{\parallel} = 6{,}0\, m_0 \pm 30\,\%$; $m_{\perp} = 1{,}5\, m_0 \pm 15\,\%$). La forme de la dépendance $T_c\,(n_e)$ est interprétée dans le cadre de la théorie [2144] consacrée à la supraconductibilité de semiconducteurs dégénérés, dont la structure de bandes est multiellipsoïdale avec des minimums d'énergie disposés aux frontières de la zone de Brillouin sur les axes ⟨100⟩. L'attraction mutuelle des électrons est assurée dans ce composé par des phonons intervallées virtuels. La croissance de T_c avec n_e (dans la région où n_e est petite) est déterminée par l'augmentation de la densité d'états, tandis que la diminution que subit T_c lorsque n_e devient grande est due à un effet d'écran.

On a étudié la dépendance de T_c d'échantillons de $SrTiO_3$ ($n_e \approx 6{,}3 \cdot 10^{19}$ cm^{-3}) avec la pression P jusqu'à 1,5 kbar appliquée le long des directions ⟨100⟩, ⟨110⟩ et ⟨111⟩. Il a été établi que l'application d'une pression hydrostatique donne lieu à un effet non linéaire, et que la variation $\Delta\,(\ln T_c)/\Delta P$ est environ 10 fois plus grande que dans les supraconducteurs métalliques. Pour $P = 1{,}48$ kbar, $\Delta T_c \cong 0{,}1$ K. Dans les conditions d'une compression uniaxiale la variation de ΔT_c est anisotrope : elle est un peu plus grande le long de ⟨111⟩ et ⟨110⟩ que le long de ⟨100⟩; la variation de ΔT_c est un peu plus petite que dans le cas d'une pression hydrostatique.

La supraconductibilité des semiconducteurs soumis à l'action de fortes pressions est traitée en détail dans

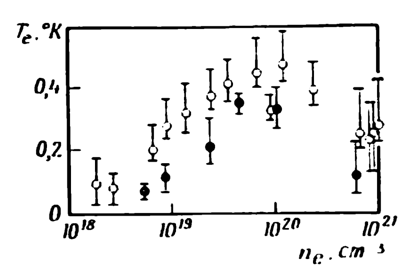


Fig. I.88

[2156]. D'autres questions importantes relatives à la supraconductibilité sont traitées dans [2157-2161].

Parmi les applications pratiques de supraconducteurs on peut citer en dehors d'aimants supraconducteurs les écrans et les redresseurs à supraconducteurs, les cryotrons, les bolomètres, les suspensions à supraconducteurs, etc.

Les supraconducteurs trouveront des applications importantes dans les générateurs magnéto-hydrodynamiques, où la production de champs magnétiques intenses par les procédés conventionnels entraîne une énorme consommation d'énergie.

Les champs magnétiques de fortes intensités que permettent d'obtenir les matériaux supraconducteurs modernes peuvent être utilisés pour assurer la protection des vaisseaux cosmiques contre les radiations ionisantes, pour fabriquer des pièges magnétiques et résoudre certains problèmes posés par les réactions thermonucléaires [2162].

I.21. La luminescence

On désigne sous le nom de luminescence l'émission d'un rayonnement venant en supplément au rayonnement produit par excitation thermique à une température donnée, et dont la durée est notablement plus longue que la période des ondes lumineuses. La première partie de cette définition formulée par Wiedemann distingue la luminescence du rayonnement thermique normal, tandis que la deuxième partie introduite par S. Vavilov [2163] précise la durée du phénomène afin de distinguer la luminescence de différents effets secondaires — réflexion et diffusion de la lumière, ainsi que de l'émission stimulée, du rayonnement de freinage de particules chargées, etc. Il ressort de la définition même que la luminescence concerne non pas les atomes ou des molécules isolées, mais leur ensemble, donc un corps émettant un rayonnement.

Selon la nature de l'énergie utilisée pour provoquer la luminescence d'un corps on distingue la photoluminescence, la cathodoluminescence, la luminescence par excitation par rayons X, l'électroluminescence, etc.

Selon la durée de l'émission de lumière (après suppression de l'excitation) on distingue la fluorescence (émission de durée courte) et la phosphorescence (émission de longue durée). Parfois on désigne par fluorescence une luminescence spontanée et par phosphorescence une luminescence stimulée [2164].

Selon les caractéristiques des processus élémentaires présidant à l'émission lumineuse on distingue les mécanismes de luminescence suivants: spontané, stimulé, par recombinaison radiative, et par effets de résonance.

La luminescence par effets de résonance s'observe dans les vapeurs atomiques (de mercure, de sodium, etc.), dans certaines molécules simples et parfois dans des systèmes plus complexes. L'émission de lumière est alors spontanée et se produit à partir du même niveau d'énergie que celui qui correspond à l'absorption d'énergie provoquant l'excitation.

La luminescence spontanée comporte une transition (radiative ou plus souvent non radiative) à un niveau d'énergie, à partir duquel s'effectue l'émission lumineuse. Ce type de luminescence se manifeste dans les vapeurs composées de molécules complexes, ainsi que dans les semiconducteurs où l'émission est assurée par des centres d'impureté.

La luminescence stimulée (ou métastable) correspond au cas où après absorption d'énergie l'électron vient se placer d'abord sur un niveau d'énergie métastable, puis acquérant une énergie supplémentaire provenant de l'énergie interne du corps ou qui est fournie par un quantum de rayonnement (infrarouge par exemple), il passe sur le niveau d'émission.

La luminescence par recombinaison radiative se produit grâce à la recombinaison des particules qui ont été

dissociées par absorption de l'énergie d'excitation. On l'observe dans les phosphores cristallins et les semiconducteurs classiques [2165].

L'intervention d'états excitoniques dans les transitions radiatives, venant se superposer à la recombinaison sur les niveaux localisés peut donner lieu à l'apparition d'une dépendance supralinéaire de la luminescence et sublinéaire de la photoconductivité avec l'intensité de l'excitation [2351-2353].

On caractérise la luminescence de même que les autres types d'émission de radiations par la densité spectrale du flux lumineux ainsi que par sa polarisation.

On appelle rendement énergétique de la luminescence la valeur du rapport du flux d'énergie réémis au flux d'énergie absorbé. Dans le cas de la photoluminescence on utilise également la notion de rendement quantique que l'on détermine en fonction de la fréquence du rayonnement d'excitation.

Un cas très particulier de la luminescence est l'électroluminescence où l'énergie requise pour l'émission est fournie au corps par le champ électrique [2166]. Il est bien connu qu'un champ électrique ne peut céder son énergie que dans le cas où des charges électriques s'y déplacent. L'électroluminescence est donc intimement liée à différents processus de décharge et de claquage.

Les phénomènes de luminescence se trouvent à la base du procédé d'analyse chimique par luminescence [2167].

La mise en œuvre de luminophores a permis de fabriquer des tubes luminescents, des lampes d'éclairage « lumière du jour », dans lesquels l'énergie électrique est transformée en énergie du rayonnement ultraviolet, qui est ensuite converti au sein du luminophore en un rayonnement semblable à la lumière du jour [2168-2170].

Les écrans des tubes cathodiques, largement utilisés dans les oscillographes, les installations de radars et dans les postes de télévision, sont constitués par un revê-

tement de luminophores capables d'émettre un rayonnement lumineux sous bombardement électronique.

En physique nucléaire on utilise largement les compteurs à scintillations pour les études des radiations ionisantes. On entend par scintillation les impulsions lumineuses qui se manifestent lorsque des particules ionisantes traversent des couches de matériaux luminescents que l'on appelle des scintillateurs (ZnS, NaI, etc.) [2171].

I.22. Les effets électroniques à la surface des semiconducteurs

Nombreuses sont les propriétés des semiconducteurs qui dépendent des états énergétiques dits de surface ou encore des états qui peuvent apparaître même à la surface de cristaux parfaits [595]; parmi ces propriétés on trouve le travail de sortie des électrons, la conductibilité superficielle, la recombinaison superficielle, les effets physicochimiques déterminant la catalyse à la surface de corps solides, etc. Les propriétés des surfaces de cristaux réels sont déterminées par les états de surface, dont l'apparition est due en premier lieu à la présence sur la surface d'atomes étrangers (ions et gaz absorbés) ou de défauts de structure.

En plus des états d'énergie situés sur la surface même du cristal semiconducteur (ce sont des états de surface rapides ou intérieurs) il existe des états de surface situés sur la surface extérieure de la couche d'oxyde recouvrant dans les conditions usuelles la surface des semiconducteurs (y compris de Ge et de Si).

Les termes états de surface « rapides » et « lents » caractérisent les intervalles de temps requis pour que se produise un échange d'électrons entre ces états de surface et les niveaux d'énergie situés dans la structure de bandes caractéristique du matériau lui-même ($\approx 10^{-7}$ s pour les états rapides et $\approx 10^{-2}$ s pour les états lents).

La concentration des états de surface lents est en

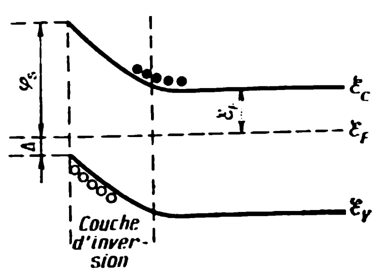


Fig. I.89

général supérieure à 10^{13} par cm^2 de la surface extérieure et varie largement suivant les conditions ambiantes (nature et pression du gaz adsorbé).

La densité des états rapides localisés vers le milieu de la bande interdite est $\approx 10^{11}$ cm^{-2}.

L'existence dans la bande interdite de niveaux correspondant à des états de surface et leur occupation par des électrons ou des trous conduit à la formation à proximité de la surface du semiconducteur d'une région de charge d'espace et donc d'une barrière de potentiel. La répartition de potentiel dans la région de la charge d'espace est déterminée par l'équation de Poisson. La fig. I.89 illustre les conditions de formation d'une couche d'inversion sous-jacente à la surface (lorsque $|\Delta| < |\mathscr{E}_F|$) d'un semiconducteur de type *n* dans sa masse.

La hauteur de la barrière de potentiel φ_s est déterminée à l'équilibre par la concentration d'états de surface et par leur distance énergétique jusqu'au niveau de Fermi $\mathscr{E}_F$. Si l'incurvation des bandes près de la surface du semiconducteur est tellement importante que la bande *v* se trouve plus rapprochée du niveau de Fermi que la bande *c* (comme cela se trouve dans la masse du cristal) il se forme une couche d'inversion. En présence d'une couche d'inversion auprès de la surface du cristal, il s'y forme une jonction *p-n* dont une partie, celle qui comprend la masse du cristal, possède des propriétés in-

variables, tandis que les propriétés de l'autre peuvent être modifiées en modifiant la valeur de φ_s.

La valeur de φ_s peut être modifiée par le procédé d'adsorption et par l'effet de champ.

Les surfaces réelles des semiconducteurs se caractérisent par l'existence d'une corrélation étroite entre les processus physiques et chimiques dont elles sont le siège ; en effet la concentration et la position des niveaux d'énergie des états de surface varient chaque fois que des atomes étrangers sont adsorbés à la surface ou que celle-ci est le siège de réactions chimiques.

La variation des propriétés de surface des semiconducteurs en fonction du temps constitue la cause majeure de la dégradation des caractéristiques d'exploitation des dispositifs à semiconducteurs.

C'est la raison de l'intérêt que l'on porte, l'intérêt purement scientifique mis à part, aux études consacrées aux effets de surface des semiconducteurs ; ce n'est qu'en mettant en évidence les causes physiques de la variation des propriétés superficielles des cristaux semiconducteurs que l'on peut arriver à trouver des solutions efficaces au problème de la stabilisation des paramètres caractérisant la surface, et garantir la fiabilité des dispositifs à semiconducteurs.

On trouvera tous les renseignements nécessaires concernant la physique de la surface des semiconducteurs dans les monographies [601, 602, 2172, 2173].

Principales propriétés physiques et physico-chimiques de Si, de Te et de Se

I.23. Le Silicium (Si)

Le Si est un élément du IV groupe du système pério dique, qui a été découvert par Berzellius en 1824.

Après l'oxygène c'est l'élément le plus répandu sur la Terre. Le Si entre pour 26 % dans la composition de

l'écorce terrestre. A l'état naturel on trouve le Si sous la forme d'oxydes et de sels d'acides de silicium.

Dans ce qui suit on indique les principales propriétés du Si de pureté « pour semiconducteur » (selon les données de [11, 2174] et certaines publications originales).

Numéro atomique	14
Poids atomique	28,08
Isotopes stables	Si^{28} (92,28 %) Si^{29} (4,67 %) Si^{30} (3,05 %)
Isotopes radioactifs	Si^{27} (β^+ 4,9 s) Si^{31} (β^- 170 mn)
Structure électronique	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$
Structure cristalline	structure de diamant; groupe d'espace O^5_h ($Fd3m$)
Paramètre de réseau (à 298 K) Å	5,43072±0,00001
Constante diélectrique	12
Densité g/cm³	
à l'état solide (à 25 °C) [5]	2,3283
à l'état liquide	2,2
Coefficient de dilatation linéaire thermique à:	
10-50 °C [5]	$4,15 \cdot 10^{-6}$
25 °C [673]	$2,4 \cdot 10^{-6}$
150 °C [673]	$3,6 \cdot 10^{-6}$
Conductivité thermique à 25 °C	
(cal/(cm·s·degré)	0,2-0,26
Capacité thermique, cal/(g·degré), à 20-100 °C	0,181
du Si liquide (jusqu'à T ébullition) . . .	7,4

Dans l'intervalle de 298 K à T fusion, la capacité thermique du Si solide est donnée par l'équation [15]:

$C_p = 5,70 + 1,02 \cdot 10^{-3} T - 1,06 \cdot 10^{-5} T^{-2}$ cal/(degré·mole)

Chaleur latente de fusion cal/g-atome	12095±100
Température de fusion, °C . . .	1412±2
Température d'ébullition, °C . .	2500
Tension de vapeur (lg p) mm Hg:	
entre 1200 K et le point de fusion	$-\frac{1800}{T} - 1,002 \lg T + 12,83$
du Si liquide	$\frac{17100}{T} - 1,022 \lg T + 12,31$
au point de fusion	$1 \cdot 10^{-2}$

Energie superficielle, erg/cm^2
en atmosphère d'argon 720
en atmosphère d'hélium . . . . 730 ± 10
en atmosphère d'hydrogène . . 730-860
Facteur d'émission à:
1000 K 0,64
1688 K 0,46
Résistivité électrique $\Omega \cdot cm \cdot 10^4$ . . 23-24
Largeur de bande interdite à 300 K, eV 1,1
Coefficient de diffusion d'électrons à 300 K, cm^2/s 35
Coefficient de diffusion de trous à 300 K, cm^2/s . . 13,1
Indice de réfraction à une longueur d'onde μm:
1,05 3,565
2,6 3,443
2-10 3,5
Facteur de réflexion aux longueurs d'onde $> 1,5\ \mu m$ 0,3
Dureté Brinell 240
Dureté Moos 7,0
Constantes élastiques dyn/cm^2 (coefficients de rigidité)
c_{11} . . . . $16,740 \cdot 10^{11}$
c_{12} . . . . $6,523 \cdot 10^{11}$
c_{44} . . . . $7,957 \cdot 10^{11}$

La variation des constantes élastiques avec la pression appliquée à 4 et 77 K est la même aux erreurs expérimentales près [2175].

Coefficient de compressibilité, cm^2/dyn $0,98 \cdot 10^{-12}$
Valeur du paramètre de Gruneisen γ_0 à basse température [2175] . . . . $0,24 \pm 0,02$
Limite de résistance à la compression kg/mm^2 9,47
Concentration de porteurs de charge dans Si intrinsèque, cm^{-3}

$$n_i^2 = 1,5 \cdot 10^{33}\, T^3 e^{-\Delta\mathscr{E}/kT} \text{ avec } \Delta\mathscr{E} = 1,21 \text{ eV}$$

à $T = 300$ K n_i, cm^{-3} . . . . $1,5 \cdot 10^{10}$

La variation thermique de la mobilité des électrons ou des trous est en $cm^2/V \cdot s$:

$u_n = 4,0 \cdot 10^9\, T^{-2,6}$ . . . . $\sim 300 < T < 400$ K
$u_p = 2,5 \cdot 10^8\, T^{-2,3}$ . . . . $\sim 150 < T < 400$ K

A $T = 300$ K
$u_n = 1350 \pm 100\ cm^2/V \cdot s$
$u_p = 480 \pm 15\ cm^2/V \cdot s$

L'anisotropie de la diffusion de $K_\tau = \frac{\tau_\parallel}{\tau_\perp}$

diminue depuis 1,3 jusqu'à 0,87 lorsque T croît de 4,2 K à 9,9 K [2176]; croît de 0,95 à 2 lorsque n_e passe de $5 \cdot 10^{13}$ à 10^{17} cm^{-3} [2177].

L'anisotropie de la diffusion de porteurs par les vibrations acoustiques de grandes longueurs d'onde dans n-Si $\frac{\tau_{\parallel}}{\tau_{\perp}} = 0,87$ [2177].

L'application d'une compression uniaxiale le long de [100] provoque un accroissement de K_τ de 30 % environ [2178].

Lorsque la concentration de Sb ou de As dans n-Si passe de $3 \cdot 10^{17}$ à $2 \cdot 10^{19}$ cm^{-3}, le temps de relaxation intervalées diminue et passe de $\approx 1 \cdot 10^{-11}$ s à $3 \cdot 10^{-13}$ s [2179].

La température de Debye à 0 K est égale à 648,9 K (valeur théorique) et à 645,5 K (valeur expérimentale) [2180].

La variation de largeur de bande interdite « indirecte » accompagnant une compression hydrostatique (eV$\cdot$cm^2/dyn) est

selon [1068] à 80 K $(-3,8 \pm 0,5) \, 10^{-12}$
selon [2181] à 250 °C $-1,5 \cdot 10^{-12}$.

L'énergie de migration d'une lacune neutre dans Si et Ge vaut selon [2182] 0,3 eV.

L'énergie des défauts « gelés » dans n-Si ⟨B⟩ ($N_B \approx \approx 10^{15}$ cm^{-3}) par trempe depuis 800-1150 °C jusqu'à $T = 77$ K et dont 50 % peuvent être « guéris » (à 300 K environ) est égale à $0,81 \pm 0,04$ eV [2183].

Le niveau d'énergie correspondant à ce défaut est selon [2183] $E_v \pm 0,04$ eV.

En admettant que les donneurs dans Ge et Si satisfont à la relation

$$g_D = \frac{g_{\parallel}}{3} + \frac{2g_{\perp}}{3},$$

dans [1956] on a évalué les valeurs du facteur g (à $T < 1$ K) présentées dans le tableau I.31.

Tableau I.31

Valeurs des composantes du facteur *g* des donneurs de faibles énergies d'ionisation dans n-Ge et *n*-Si à $T < 1$ K

Semiconducteur	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	g_D
Ge ⟨As⟩	0,87	1,92	1,57
Ge ⟨Sb⟩	0,82	1,92	1,55
Si ⟨Li⟩	2,0	2,0	2,0
Si ⟨P⟩	2,0	2,0	2,0

En appliquant la méthode de la résonance paramagnétique électronique et celle de la résonance à des échantillons de *n*-Si ⟨Li⟩ soumis à une compression uniaxiale le long de ⟨001⟩ (ou d'une traction le long de ⟨110⟩) on a déterminé les valeurs suivantes: $g_{\parallel} = 1{,}9997 \pm \pm 0{,}0001$; $g_{\perp} = 1{,}9987 \pm 0{,}0001$ [2184].

Le facteur *g* de chacun des états triplets d'un donneur de faible énergie d'ionisation (Li dans Si) peut être représenté par l'équation

$$g = (g_{\parallel}^2 \cos^2 \Theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \Theta)^{1/2},$$

où Θ est l'angle formé par les directions de H et de l'axe de symétrie de la vallée concernée.

L'application des méthodes de résonance électronique et nucléaire ci-indiquées à des cristaux soumis à une compression uniaxiale a permis de déterminer également la valeur de la constante de cisaillement de potentiel de déformation:

$$\Xi_u (\text{Si}) = \pm (11{,}4 \pm 1{,}1) \text{ eV}.$$

Les valeurs de Ξ_u et de Ξ_d déterminées sur des échantillons de Si par d'autres chercheurs sont consignées dans le tableau I.21.

En procédant à un dépouillement de la variation thermique de Π_{11}, les auteurs de l'étude [1030] sont arrivés à conclure qu'entre 77 K et 300 K la valeur de Ξ_u de n-Si croît d'environ 25 % conformément à l'équation

$$\Xi_u = \Xi_{u_0}(1+\alpha T) \quad (\text{avec } \alpha = 1{,}4\cdot 10^{-3} K^{-1}).$$

A 300 K le coefficient de piézorésistance Π_{44} de n-Si reste indépendant de la concentration jusqu'à $2\cdot 10^{19}$ cm^{-3}; à des concentrations plus grandes ($\approx 10^{20}$ cm^{-3}) la valeur de Π_{44} s'accroît fortement [1030].

La vitesse de propagation d'une onde ultra-sonore longitudinale le long d'une direction ⟨110⟩ est égale à $9{,}15\cdot 10^5$ cm/s [1118].

Dans le silicium fondu à 50° au-dessus de sa température de fusion, la vitesse du son atteint $3{,}92\cdot 10^5$ cm/s [2258], tandis que la compressibilité vaut $2{,}8\cdot 10^{-12}$ cm²/dyn [2258].

Selon [46] les coefficients de piézorésistance ont les valeurs suivantes (en cm²/dyn):

$$n = \text{Si} \ldots \pi_{44} = -13{,}6\cdot 10^{-12}$$
$$\pi_{11} - \pi_{12} = -155\cdot 10^{-12}$$
$$\pi_{11} + 2\pi_{12} = +5{,}7\cdot 10^{-12}$$
$$p\text{-Si} \ldots \pi_{44} = +138\cdot 10^{-12}$$
$$\pi_{11} - \pi_{12} = +7{,}7\cdot 10^{-12}$$
$$\pi_{11} + 2\pi_{12} = +6\cdot 10^{-12}$$

Les masses effectives déterminées par résonance de cyclotron ont dans n-Si les valeurs suivantes [29]: $\frac{m_{\parallel}}{m_0} = 0{,}91$; $\frac{m_{\perp}}{m_0} = 0{,}191$.

Le paramètre d'anisotropie $K_m = \frac{m_{\parallel}}{m_{\perp}} = 4{,}76$

La masse effective de conductivité est:

$$m_c^* = \frac{3m_{\parallel}}{2K_m + 1} = 0{,}26m_0$$

La masse effective de densité d'états est

$$m_d^* = M^{2/3}\,(m_{\parallel}\cdot m_{\perp}^2)^{1/3} = 1{,}06m_0$$

avec $M = 6$.
Les masses effectives des trous dans p-Si ont les valeurs suivantes [188]: $\frac{m_h^*}{m_0} = 0{,}5$; $\frac{m_l^*}{m_0} = 0{,}16$.

L'énergie d'interaction spino-orbitale responsable du dédoublement de bandes est 0,035 eV.

La masse effective de denstié d'états dans la bande de valence de p-Si est:

$$m_d^* = [m_l^{3/2} + m_h^{3/2}]^{2/3} = 0{,}56m_0.$$

Largeur de bande interdite

à 0 K, eV	1,21
à 300 K, eV	1,09

$$\left(\frac{d\Delta E}{dT}\right)_{P=\mathrm{const}} = -4{,}1\,.10^{-4}\ \mathrm{eV/grad}.$$

Nombre d'atomes dans 1 cm^3 de Si: $5\cdot 10^{22}$.

La fig. I.90 représente d'après [943] la structure de bandes de Si ($\vec{k}$ orienté le long de ⟨100⟩ et ⟨111⟩.)

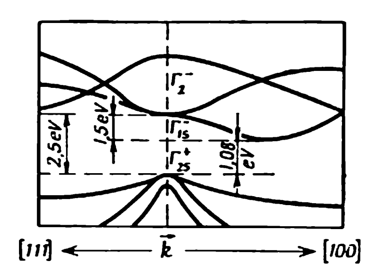


Fig. I.90

Sur des échantillons monocristallins de Si on a étudié d'une façon détaillée les propriétés suivantes:

a) les effets de transport (conductibilité électrique, effet Hall, magnétorésistance, etc., dans des champs électriques faibles [2185-2191, 1046, 1694] et certains effets dans des champs électriques forts [1581, 2192-2197];

b) la diffusion des impuretés [113, 2198, 2199, 2250] et les états dans lesquels se trouvent les impuretés [2200-2206, 1148, 1956, 2251-2254];

c) les interactions de phonons de très courtes longueurs d'onde et de phonons thermiques avec les électrons fournis par les états donneurs [2207-2209];

d) les constantes élastiques [2210], l'influence de contraintes élastiques uniaxiales et d'une pression hydrostatique sur les propriétés optiques, électriques et autres [2211—2216, 29, 992, 1023, 1104, 1107, 1030, 1068, 1224];

e) les effets de résonance paramagnétiques [2223-2227, 2184, 2257] et de cyclotron [1106, 2228];

f) les propriétés électriques des dislocations et des lacunes [2182, 2229-2231], les conditions de déformation plastique de cristaux de Si [2256];

g) les défauts d'irradiation et les défauts de trempe [2232-2247, 2183];

h) les propriétés photoélectriques de jonctions p^+-p et certains aspects de la spectroscopie de l'effet tunnel [2248, 2249].

Les solutions solides Ge-Si

Le Ge et le Si sont complètement solubles l'un dans l'autre [69]. La préparation de lingots de solutions solides homogènes présente de sérieuses difficultés du fait que les lignes liquidus et solidus du système Ge-Si s'écartent fortement l'une de l'autre. Pour obtenir ces alliages sous forme de monocristaux on utilise le procédé de la fusion de zone, ainsi que le procédé de tirage d'un bain fondu;

dans ce dernier procédé pour maintenir constante la composition du cristal produit on enrichit en Si le bain fondu de manière continue [2259-2262].

Le paramètre de réseau des alliages Ge-Si varie en fonction de la composition suivant une loi linéaire entre les valeurs de a, de Ge et de Si purs [2263]; la variation concomittante de la largeur de bande interdite $\Delta\mathscr{E}$ n'est cependant pas linéaire; tant que la concentration de Si dans l'alliage est petite, $\Delta\mathscr{E}$ croît avec la teneur en Si suivant une loi presque linéaire jusqu'à $\Delta\mathscr{E} \approx 0{,}93$ eV, ce qui correspond à ≈ 15 % de Si dans l'alliage. En ce point la courbe de variation de $\Delta\mathscr{E}$ (Si) subit un brusque changement de pente et la teneur en Si continuant à croître, l'accroissement de $\Delta\mathscr{E}$, qui reste sensiblement linéaire, devient notablement plus faible [2263-2265].

Lors d'une étude de la magnétorésistance d'alliages Ge-Si, il a été établi [2266] que lorsque la teneur en Si est inférieure à 8 %, on observe des minimums centrés sur ⟨111⟩ (comme dans le Ge pur), tandis que pour les teneurs de Si comprises entre 11 et 14 %, on voit apparaître des minimums centrés sur ⟨100⟩ (comme dans Si pur). L'ensemble des résultats présentés dans [2266] ainsi que dans [2267, 2268] permet d'estimer que lorsqu'on passe de Ge au Si (dans les alliages Ge-Si) les minimums ⟨111⟩ se déplacent vers le haut, et les minimums ⟨100⟩ vers le bas; lorsque la teneur en Si ≈ 14 % ces deux types de minimums occupent des positions énergétiques équivalentes. Ces considérations sur le caractère des variations de la configuration des bandes des alliages Ge-Si sont confirmées par une étude de l'influence d'une pression hydrostatique sur les propriétés des alliages Ge-Si [957]. A mesure que croît la pression appliquée P et que diminue en conséquence le paramètre de réseau a (celui-ci diminue dans les alliages à mesure que croît la teneur en Si), on observe d'abord une augmentation de $\Delta\mathscr{E}_{Ge}$, puis celle-ci diminue, tandis que $\Delta\mathscr{E}_{Si}$ ne fait que diminuer à mesure que P augmente. Des études plus poussées ont

permis d'établir que les minimums d'énergie centrés sur les directions ⟨111⟩ et ⟨100⟩ se situent dans n-Ge soumis à une pression $P \approx 3 \cdot 10^4$ atm à peu près à la même hauteur, tandis qu'à des pressions plus fortes, le minimum ⟨100⟩ se trouve plus bas dans l'échelle des énergies [2042, 946, 2269].

Dans les alliages Ge-Si, riches en Si, on observe une forte réduction de la mobilité des porteurs [2270-2276]; les temps de relaxation τ doivent donc être également plus courts. De ce fait on n'arrive à observer la résonance de cyclotron que dans des alliages dans la composition desquels l'un des constituants prédomine (0,4; 0,75 % Ge dans Si et 0,8; 5,4 % Si dans Ge [2277]) et où la structure de bandes du constituant majeur n'est pas fortement altérée. Dans une étude plus récente [2278] on a abouti aux mêmes conclusions.

L'étude de la susceptibilité magnétique des électrons dans les alliages Ge-Si a montré que lorsqu'on passe du Si pur à des alliages renfermant de 80 à 65 % de Si, la structure de bandes à proximité de Δ_1 (c'est-à-dire à proximité de minimums d'énergie centrés sur les directions ⟨100⟩) n'est pratiquement pas altérée [2279]. Cette conclusion se trouve confirmée par les considérations suivantes. En utilisant les relations suivantes

$$\chi_{el} = n^{1/3} M^{2/3} \frac{\mu_0 3^{1/3} (m_{\parallel} m_{\perp}^2)^{1/3} \mu_B^2}{\pi^{4/3} \hbar^2} \left\{ \frac{g^2}{4} - \frac{1}{3} \left(\frac{m_0}{m^*} \right)^2 \right\},$$

$$\frac{1}{m^{*2}} = \frac{2m_{\perp} + m_{\parallel}}{3m_{\perp}^2 m_{\parallel}} = \frac{1}{m_{\perp}^2} \cdot \frac{2+K_m}{3K_m}, \quad g = 2, \; M = 6,$$

$$K_m = \frac{m_{\parallel}}{m_{\perp}} = 4{,}68,$$

on en a tiré que $m_{\perp} = 0{,}27\ m_0$; on remarque que cette valeur est pratiquement la même que celle obtenue dans les études de χ dans n-Si ($m_{\perp} = 0{,}25\ m_0$ [2280] et $m_{\perp} =$

$= 0{,}27\ m_0$ [2120]; comme on n'a pas observé de variations de $m_\perp$ en fonction de la teneur en Si d'alliage Ge-Si (d'une large gamme de compositions), les résultats ci-dessus témoignent de la parabolicité de la bande *c* des échantillons qui ont été étudiés.

On a obtenu différentes informations sur les propriétés des alliages Ge-Si en procédant à des études concernant :

a) les propriétés électriques d'alliages dopés par des impuretés sur des échantillons cristallins [2281-2287] et sur des alliages à l'état liquide [2288];

b) leurs propriétés optiques [2289-2292];

c) la force thermoélectromotrice, la conductibilité thermique et le spectre de phonons [2293-2297, 817];

d) les propriétés mécaniques [2298, 2299] et la nature des défauts de la structure cristalline [2300];

e) les propriétés générales d'hétérojonctions constituées par des alliages de différentes compositions [2301, 2302].

On trouvera des informations générales sur les alliages Ge-Si dans une revue [2303], les monographies [7] et [72] et différents autres ouvrages.

1.24. Le Tellure (Te)

Le tellure est un élément du sous-groupe VI-B du système périodique des éléments; il ne présente qu'une seule modification allotropique (conformément à l'analyse radiographique [2304]) et cristallise dans le système hexagonal; l'axe *c* est perpendiculaire à l'hexaèdre aux sommets duquel sont disposés les atomes de Te. La distance interatomique vaut 2,86 Å, et le rapport des paramètres de réseau $\frac{c}{a} = 1{,}315$ [32]. Ce mode spécifique de répartition des atomes de Te dans le réseau cristallin lui confère une anisotropie marquée de ses propriétés mécaniques.

La résistivité électrique de Te est également anisotrope : à $T = 300$ K, le long d'une direction parallèle à 'axe *c*, elle est égale à 0,307 Ω·cm, et le long d'une direc-

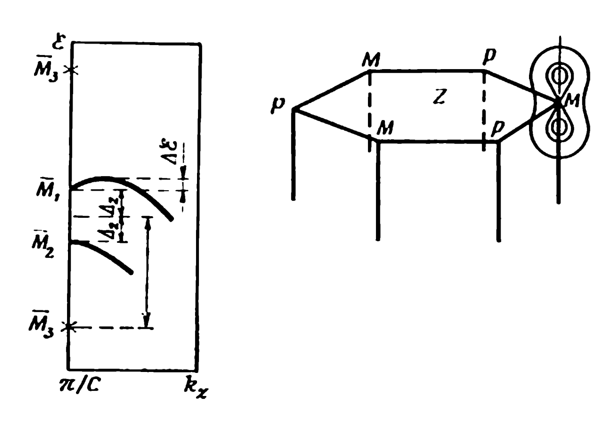


Fig. I.91

tion perpendiculaire à l'axe c, elle vaut 0,525 $\Omega\cdot$cm; le rapport $\frac{\rho_\perp}{\rho_\parallel} \approx 1{,}7$ [2305] et ne se modifie que peu avec la température.

La conductibilité de type p est caractéristique des cristaux de Te dopés par des impuretés, et on attribue cela à l'apparition de valences non saturées aux extrémités de chaînes d'atomes constituant le réseau cristallin [2306].

L'étude des effets galvanomagnétiques dans des cristaux de Te renfermant une concentration de trous $p \leqslant \leqslant 10^{14}$-$10^{15}$ cm^{-3} a permis de conclure que les surfaces d'égale énergie de la bande v sont des ellipsoïdes de révolution centrés sur une direction parallèle à l'axe c_3 du cristal [2307]. Les études de résonance de cyclotron [2308, 2309] ont montré que les ellipsoïdes centrés sur les axes c_3 sont allongés dans cette même direction ($m_\parallel > m_\perp$). Les conclusions relatives à la forme des ellipsoïdes d'égale énergie que l'on tire d'une part de l'étude de propriétés galvanomagnétiques de Te, et d'autre part de la résonance de cyclotron n'ont été conciliées qu'après qu'il a été

tenu compte de l'anisotropie du processus de diffusion des porteurs [2310].

En procédant à une analyse des résultats d'études expérimentales des propriétés optiques de Te [2311], les auteurs de [2312] ont démontré par la théorie que les extrémums de la bande v se trouvent sur les arrêtes latérales du prisme hexagonal représentant la zone de Brillouin de Te; la fig. I.91 représente selon [2313] les extrémums correspondant au point M. Pour les points indexés P les termes $\overline{M}_1$ et $\overline{M}_2$ sont intervertis. Le niveau nul à partir duquel on évalue les énergies se situe entre les zones $\overline{M}_1$ et $\overline{M}_2$.

En se basant sur les résultats d'une étude expérimentale des effets oscillatoires de magnétorésistance Chubnikov-de Haas, on a élaboré un modèle [2314] selon lequel la surface de Fermi de Te se laisse représenter aux faibles énergies par quatre ellipsoïdes de révolution allongés (compte tenu du spin); dans [2315] on a déterminé la loi de dispersion (pour la bande v) correspondant à ce modèle.

Les particularités des surfaces d'égale énergie de p-Te se sont manifestées lors d'une étude de la magnétorésistance oscillatoire (effet Chubnikov-de Haas) d'échantillons fortement dopés ($n_p \approx 10^{17}$-10^{18} cm^{-3}) [2314, 2316-2318]. On a constaté notamment [2318] que tandis qu'aux concentrations $n_p \approx 2 \cdot 10^{16}$-$1 \cdot 10^{17}$ cm^{-3}) la surface de Fermi peut être représentée sous forme d'éllipsoïdes de révolution, à des concentrations plus fortes $n_p \approx$ $\approx 10^{17}$-10^{18} cm^{-3}, la surface de Fermi se présente sous la forme d'une surface formée par révolution du chiffre huit (8) centré au point M. Des informations plus précises sur le spectre de dispersion des trous dans des cristaux de Te dégénérés ont été obtenues en rehaussant la précision des déterminations de l'effet Chubnikov-de Haas dans des champs magnétiques continus de très forte intensité (jusqu'à 100 kOe). Les résultats de ces mesures sont exposés dans [2313 et 2319].

Nous avons consigné ci-dessous les principales propriétés de Te de pureté « pour semiconducteur » relevées dans la mise au point [2305] et diverses publications originales.

Numéro atomique	52	
Poids atomique	127,61	
Volume atomique	20,4	
Isotopes (nombre de masse et teneurs en %) . .	120	0,089
	122	2,46
	123	0,87
	124	4,61
	125	6,99
	126	18,71
	128	31,79
	130	34,49
Densité g/cm^3	6,25	
Nombre d'atomes dans 1 cm^3	$2{,}95 \cdot 10^{22}$	
Température de fusion, °C	452	
Point d'ébullition, °C	1390	

Chaleur latente de fusion, cal/mole	930
Température de Debye, K	129
Constante diélectrique	23
Susceptibilité magnétique à 18 °C (unités C. G. S.)	$-3{,}1 \cdot 10^{-7}$
Paramètres de réseau Å	
a	4,495
c	5,912
b	3,74
d	2,86
Angle de valence α, grad	102,6

Tableau I.32

Constantes élastiques ($\times 10^{12}$ dyn/cm²) selon [2322]

Constantes	c_{33}	$c_{11} + c_{12}$	c_{13}	$c_{11} - c_{12}$	c_{44}	c_{14}
Valeurs expérimentales	0,722	0,414	0,250	0,242	0,314	0,123
Valeurs théoriques	0,706	0,490	0,231	0,247	0,245	0,170

Coefficients de déformabilité, cm^2/dyn

S_{11}	$48,7 \cdot 10^{-13}$
S_{33}	$23,4 \cdot 10^{-13}$
S_{44}	$58,1 \cdot 10^{-13}$
S_{12}	$-6,9 \cdot 10^{-13}$
S_{13}	$-13,8 \cdot 10^{-13}$
Coefficient de dilatation thermique (à 20 °C, $degre^{-1}$)	
parallèlement à l'axe c	$-1,6 \cdot 10^{-6}$
perpendiculairement à l'axe c	$27,2 \cdot 10^{-6}$
Coefficient de compressibilité, $cm^2 \cdot dyn^{-1}$	
parallèlement à l'axe c	$-4,1 \cdot 10^{-13}$
perpendiculairement à l'axe c	$+2,8 \cdot 10^{-12}$
Chaleur spécifique moyenne, $cal \cdot degré^{-1}$	
entre —253 et —196 °C	0,0288
entre —15 et +380 °C	0,0500
Indice de réfraction, μm	
parallèlement à l'axe c	6,20 ($\lambda = 8 \mu m$) 6,34 ($\lambda = 3,6 \mu m$)
perpendiculairement à l'axe c	4,85 ($\lambda = 8,0 \mu m$)
Pouvoir rotatoire du plan de polarisation d'une plaquette de 1 mm d'épaisseur (degré/mm)	100 ($\lambda = 4 \mu m$)
Résistivité électrique (à 303 K), $\Omega \cdot cm$	
parallèlement à l'axe c	0,307
perpendiculairement à l'axe c	0,525
Mobilité des porteurs de charge à 294 K [2320], $cm^2/V \cdot s$	
d'électrons	1890
de trous	790
Force thermoélectromotrice (à ≈ 300 K), $\mu V/grad$	300-500
à $T \approx 623$ K et $\nabla T \parallel c$	320
à $T \approx 623$ K et $\nabla T \perp c$	135
Valeurs des masses effectives [2321]	$\frac{m_{\perp}^*}{m_0} = 0,11 \pm 0,01$ $\frac{m_{\parallel}^*}{m_0} = 0,25 \pm 0,01$

Anisotropie de conductibilité thermique définie par le rapport $\frac{\lambda_{\parallel}}{\lambda_{\perp}}$

à 100 K	> 2
à 500 K	1,5

A la fusion la conductivité thermique de Te passe de $5 \cdot 10^{-3}$ à $4,8 \cdot 10^{-2}$ cal/(cm·s·degré), puis diminue fortement à mesure que T s'élève.

Les coefficients de diffusion des impuretés dans Te sont répertoriés dans [2305] et les références bibliographiques qui y sont citées.

Au cours de ces dernières années de nombreuses études ont été consacrées à la détermination de la structure de bandes de Te [2312, 2313, 2321, 2323, 2324]; une contribution importante à ce problème est fournie par les études de la résonance de cyclotron [2325, 2326], d'effets galvanomagnétiques dans des H forts (quantifiants) [2327-2333], de propriétés optiques [2334-2336], électriques [2337-2339] et acousto-électriques [2340]; dans [2341-2343] on a étudié l'influence d'une pression hydrostatique et de l'application de contraintes élastiques uniaxiales sur diverses propriétés [2341-2343].

Dans [2344] on a donné les résultats d'une étude des processus de recombinaison dans Te; dans [2345] on a précisé les particularités de la dilatation thermique de Te.

1.25. Le Sélénium (Se)

Le sélénium se présente sous plusieurs modifications allotropiques. Le Se rouge cristallise avec un réseau monoclinique, tandis que le Se gris métallique avec un réseau hexagonal. Toutes les modifications allotropiques se transforment dans la variété hexagonale entre 180 et 220 °C.

Le Se vitreux peut être obtenu par un refroidissement rapide du Se fondu à partir d'une température supérieure à 220 °C.

Dans ce qui suit on indique les principales propriétés de Se [32, 188, 2354-2360].

Poids atomique	78,96
Valence	6,4, —2
Rayon atomique, Å	1,17

Nombre de masse (et teneurs en isotopes)	82 (9,2 %)
	80 (49,8 %)
	78 (23,5 %)
	77 (7,6 %)
	76 (9,0 %)
	74 (0,9 %)
Numéro atomique	34
Etat fondamental	$3d^{10} 4s^2 4p^4$
Potentiels d'ionisation, eV	
premier	9,7
second	21,3
troisième	33,9
quatrième	42,7
cinquième	72,8
Potentiels de résonance, eV	5,95 et 6,30
Susceptibilité magnétique spécifique . .	$-3,1 \cdot 10^{-7}$
Différence de potentiel de contact (par rapport à Au), eV	5,13
Constante diélectrique (du Se amorphe)	6,6±0,4
Paramètres du réseau cristallin du Se hexagonal, Å	
$a=b$	4,36
c	4,96
Distance minimum entre deux atomes voisins disposés dans	
une même chaîne d'atome Å	2,36
deux chaînes adjacentes Å'	3,45

Paramètres de réseau des modifications α et β du Se monoclinique:

	a	b	c	angle de valence
α	9,05	9,07	11,61	90°46′
β	12,85	8,07	9,31	93°8′

Dans le Se monoclinique la distance minimum entre deux atomes voisins disposé dans:	
une même chaîne d'atomes, Å	2,34
deux chaînes adjacentes, Å . .	3,80
Point de fusion, °C	219±1
Point d'ébullition, °C	685
Densité de Se g/cm³	
vitreux	4,28
monoclinique	4,47
hexagonal	4,80

Module de Young, dyn/cm² (Se hexagonal)	$5{,}80 \cdot 10^{11}$
Compressibilité	$12 \cdot 10^{-6}$
Coefficient de Poisson	0,45
Coefficient de tension superficielle (à 220 °C), dyn/cm	92,5
Coefficient de dilatation linéaire de Se vitreux	
à 30 °C	$53 \cdot 10^{-6}$
0	$47 \cdot 10^{-6}$
—50	$40 \cdot 10^{-6}$
—100	$35 \cdot 10^{-6}$
—150	$32 \cdot 10^{-6}$
de Se hexagonal	
à 200 °C	$50 \cdot 10^{-6}$
150	$40 \cdot 10^{-6}$
100	$33 \cdot 10^{-6}$
50	$27 \cdot 10^{-6}$
0	$22 \cdot 10^{-6}$
d'échantillons de Se monocristallins	
à 15-55 °C (‖ à l'axe *c*)	$-18 \cdot 10^{-6}$
à 20-60 °C (⊥ à l'axe *c*)	$+47 \cdot 10^{-6}$
Coefficient de conductibilité thermique, cal/(cm·s·degré)	
de Se vitreux à 25-27 °C	$3 \cdot 10^{-3}$
de Se hexagonal à 25-27 °C	$7 \cdot 10^{-3}$
Chaleur latente de fusion (à 220 °C) kcal/mole	1,2
Indice de réfraction dans le domaine de l'I.R.	2·5
Module de glissement, kg/mm²	1570
Module de cisaillement kg/mm²	660
Coefficient de compressibilité de Se, cm²/kg sous une pression	
de 100-510 atm à 20 °C	$12 \cdot 10^{-6}$
Chaleur spécifique, cal/g·degré	
de Se métallique (0-217 °C)	0,081
de Se vitreux (15-100 °C)	0,106
De Se liquide (217-300 °C)	0,118
Résistivité électrique Ω·cm	
Se métallique	
à 18 °C	≈ 12
à 200 °C	$1{,}2 \cdot 10^{-6}$
Se amorphe à 18 °C	10^{12}-10^{13}
Conductivité électrique de Se liquide $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ à 480 °C	$1{,}2 \cdot 10^{-4}$

Largeur de bande interdite, eV (déterminée par étude de l'effet photoélectrique)	$1,79 \pm 0,01$
Concentration de trous, cm^{-3} (à la température ambiante)	$\approx 10^{14}$
Mobilité des trous $cm^2/V \cdot s$ à la température ambiante	≈ 1
Anisotropie de la conductivité électrique $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$ (à la température ambiante)	2-10
Coefficient de variation thermique de la largeur de bande interdite, eV/°C	$-9 \cdot 10^{-4}$

Bibliographie

---

1. MENDELEEV D. I. — ANN. SUPPLEMENT, 1871, Band VIII, Heft 2, 196.
2. WINKLER G. — BER., 1886, 19, 210.
3. AHRENS L. H. — SOUTH AF. J. Sci., 1945, 41, 152.
4. HARROLD G. G., MEEK S. F. — Ind. Med., 1944, 13, 236.
5. STRAUMANIS M. E., AKA E. Z. — J. Appl. Phys., 1952, 23, 330.
6. GRAHAM R. P. et al. — Canad. J. of Chem., 1951, 29, 89.
7. КРАСЮК Б. А., ГРИБОВ А. И. Полупроводники — германий и кремний. М., ГНТИ, 1961.
8. SMAKULA A., KALNAJS J., SILS V. — Phys. Rev. 1955, 99, 1744, 1747.
9. TURNBULL D. — J. Appl. Phys., 1950, 21, 1022.
10. GREJNER E. S. — J. of Metals, 1952, 4, 1044.
11. GONWELL E. M. — Proc. IRE, 1952, 40, 1327.
12. DE ROCHE N. — Zs. Metallkunde, 1957, 48, 59.
13. HONIG R. E. — J. Chem. Phys., 1954, 22, 1610.
14. ГУЛЬТЯЕВ П. В., ПЕТРОВ А. В. — ФТТ, 1959, 1, 368.
15. KUBASCHEWSKI O., EVANS E. Metallurgical Thermochemistry. London, 1951.
16. SEARCY A. W. — J. Am. Chem. Soc., 1952, 74, 4789.
17. БАРАНСКИЙ П. И., КОНОПЛЯСОВА Н. С. — ЖТФ, 1958, 28, 1621.
18. CREICO A., MONTGOMERY H. G. — Phys. Rev., 1952, 86, 570.
19. HODGMAN C. D. Handbook of Chemistry and Physics, Cleveland, Ohio, 1951-1952.
20. SELWOOD P. W. Magnetochemistry. Interscience Publichers, Inc. New York, 1943, p. 29.
21. Materials Used in Semiconductor Devices. Ed. by C. Hogarth. New York, 1965.

22. GIBBONS D. F. — Phys. Rev., 1958, 112, 136.
23. ВЕРТОПРАХОВ В. Н. — Изв. вузов СССР. Физика, 1958, 4, 64.
24. BOND W. L. et al. — Phys. Rev., 1950, 78, 176.
25. MCSKIMIN H. J., ANDREATCH P. — J. Appl. Phys. 1964, 35, 3312.
26. ШАШКОВ Ю. М. Металлургия полупроводников. М., ГНТИ, 1960.
27. KECK P. H., VAN HORN W. — Phys. Rev., 1953, 91, 512.
28. DRESSELHAUS G., KIP A. F., KITTEL C. — Phys. Rev., 1955, 98, 368.
29. SAMUELSEN M. R. — Phys. Stat. Sol. (b), 1971, 43, K83.
30. STICKLER J. et al. — Phys. Rev., 1962, 127, 1077.
31. LAX B., ZEIGER H. J., DEXTER R. N. — Physica, 1954, 20, 818.
32. SMITH R. Semiconductors. Cambridge, 1959.
33. TEITLER S., LAX B. — Phys. Rev., 1955, 98, 1561.
34. MACFARLANE G. G. et al. — Phys. Rev., 1957, 108, 1377.
35. MORIN F. J., MAITA J. P. — Phys. Rev., 1954, 94, 1525.
36. FLUBACHER P. et al. — Phil. Mag., 1959, 4, 273.
37. KAISER W., FAN H. Y. — Phys. Rev., 1955, 98, 966.
38. NATHAN M. I. et al. — Phys. Rev., 1961, 124, 391.
39. ZWERDLING S. et al. — Phys. Rev., 1959, 114, 80.
40. NEURINGER L. J. — Phys. Rev., 1959, 113, 1495.
41. PAUL W., BROOKS H. — Progress in Semiconductors, 1963, 7, 135.
42. MORIN F. J., MAITA J. P. — Phys. Rev., 1954, 96, 28.
43. MORIN F. J. — Phys. Rev., 1954, 93, 62.
44. GOROFF J., KLEINMAN L. — Phys. Rev. 1963, 132, 1080.
45. BARANSKII P. I., KOLOMOETS V. V. — Phys. Stat. Sol. (b), 1971, 45, K55.
46. SMITH C. S. — Phys. Rev., 1954, 94, 42.
47. BLITZ J., CLUNIE D. M., HOGARTH C. A. — Proc. Int. Conf. Semiconductor Physics, Prague, 1960, Prague, 1961, p. 641.
48. VAN ROSBROCEK W. — Bell. Syst. Techn., Journ., 1950, 29, 560.
49. ИОФФЕ А. Ф. Физика полупроводников. М. — Л., «Наука», 1957
50. KONSDALE K. Crustals and X-rays. London, 1948.
51. WYCKOFF R. W. G. Crystal Structures. New York, 1948.
52. ЖДАНОВ Г. С., Физика твердого тела, Изд-во МГУ, 1961.
53. БУШМАНОВ Б. Н., ХРАМОВ Ю. А. Физика твердого тела. М., «Высшая школа», 1971.
54. КИТАЙГОРОДСКИЙ А. И. Рентгеноструктурный анализ. М., ГИТТЛ, 1950.

55. КОСОЛАПОВ Г. Ф. Рентгенография. М., « Высшая школа », 1962.
56. ВАЙНШТЕЙН Б. К. Структурная электронография, М., Изд-во АН СССР, 1956.
57. ЛИПСОН Г., КОКРЕН В. Определение структуры кристаллов. М., ИЛ, 1956.
58. ПОРАЙ-КОШИЦ М. А. Практический курс рентгеноструктурного анализа. М., Изд-во МГУ, 1960.
59. ГРИНЬЕ А. Рентгенография кристаллов. М., 1961.
60. ЛЕЙТВЕЙН Ф., Зоммер-Кулачевский Ш. Кристаллография. М., « Высшая школа », 1968.
61. DUNLAP W., Jr. An Introduction to Semiconductors. New York, 1957.
62. КИТТЕЛЬ Ч. Элементарная физика твердого тела. М., « Наука », 1965.
63. HEITLER W., LONDON F. — Zs. f. Phys., 1927, 44, 455.
64. ДАВЫДОВ А. С. Атомы ядра частицы. К., « Наукова думка », 1971.
65. УГАЙ Я. А. Введение в химию полупроводников. М., « Высшая школа », 1965.
66. ФРЕНКЕЛЬ Я. И. Введение в теорию металлов. М., ГИФМЛ, 1958.
67. RUEDENBERG K. Physical Nature of Chemical Bond. *Rev. Mod. Phys.*, 34, n° 2 (Apr. 1962).
68. БАЦАНОВ С. С. Электроотрицательность элементов и химическая связь. Изд-во СО АН СССР. Новосибирск. 1962.
69. STÖHR H., KLEMM W. — Zs. anorg. Chemie., 1939, 241, 305.
70. THURMOND C. D. — J. Phys. Chem., 1953, 57, 827.
71. JOHNSON E. R., CHRISTIAN M. — Phys. Rev., 1954, 95, 560.
72. ГЛАЗОВ В. М., ЗЕМСКОВ В. С. Физико-химические основы легирования полупроводников. М., « Наука », 1967.
73. PEARSON W. B. A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys. Pergamon Press, New York, London, Paris, Los Angeles, 1958.
74. БАЗАРОВ И. П. Термодинамика, М., ФМЛ, 1961.
75. ЛАНДАУ Л. Д., ЛИФШИЦ Е. М. Статистическая физика. 2, изд. М., 1964.
76. ГЕЙЛИКМАН Б. Т. Статистическая теория фазовых превращений. М., Гостехиздат, 1954.
77. WERT C. A., THOMSON R. M. Physics of Solids. New York, San Francisco, Toronto, London, 1964.
78. OWEN E. A., ROWLANDS V. M. — J. Inst. Metals, 1940, 66, 361.

79. OWEN E. A., ROBERTS E. A. O'D. — J. Inst. Metals, 1945, 71, 213.
80. JAFFEE R. J., SMITH E. M., GONSER B. W. — Tr. A. I. M. M.E., 1945, 161, 366.
81. PFISTERER H., SCHUBERT K. — Z. Metallk., 1949, 40, 378.
82. SCHUBERT K., BRANDAUER G. — Naturwiss., 1952, 39, 208; Z. Metallk., 1953, 43, 262.
83. GREINER E. S. — J. Metals, 1952, 4, 1044.
84. GREINER E. S., BREIDT P. — J. Metals, 1955, 7, 187.
85. FISCHLER S., BREBRICK R. — Bull. Am. Phys. Soc. (II), 1962, 7, 235.
86. UEDA H. — J. Phys. Soc. Japan, 1961, 16, 61.
87. HERRING C. — J. Appl. Phys., 1960, 31, 1939.
88. КАЛАБУХОВ Н. П. — Изв. АН СССР, сер. физич., 1956, 20, 1563.
89. MAYBURG S., ROTONDI L. — Phys. Rev., 1953, 91, 1015.
90. LOGAN R. A. — Phys. Rev., 1953, 91, 757.
91. MAYBURG S. — Phys. Rev., 1954, 94, 750.
92. MAYBURG S. — Phys. Rev., 1954, 95, 38.
93. МАШОВЕЦ Т. В., РЫВКИН С. М. — ЖТФ, 1955, 25, 1531.
94. TWEET A. G. — Phys. Rev., 1957, 106, 221.
95. TWEET A. G. — J. Appl. Phys., 1958, 29, 1520.
96. PENNING P. — Philips Res. Rep., 1958, 13, 17.
97. HIRAKI A., SUITA T. — J. Phys. Soc. Japan, 1963, 18, Suppl. III, 254.
98. TWEET A. G. — Bull. Am. Soc., 1959, 4, 146.
99. LETAW H. — J. Phys. Chem. Solids, 1956, 1, 100.
100. ТКАЧЕВ В. Д., УРЕНЕВ В. И. — ФТП, 1970, 4, 2190.
101. VINEYARD G. H., DIENES G. J. — Phys. Rev., 1954, 93, 265.
102. TANAKA K. et al. — J. Phys. Soc. Japan, 1961, 16, 2070.
103. TWEET A. G.— Phys. Rev., 1955, 99, 1245.
104. HAASEN P., SEEGER A. Halbleiterprobleme IV. Braunschweig, 1958.
105. PENNING P. — Phys. Rev., 1958, 110, 586.
106. PENNING P. — Phil. Res. Rep. 1958, 13, 79.
107. VAN BUEREN H. Imperfections in Crystals. Amsterdam, 1960.
108. LOGAN R. A. — Phys., Rev., 1956, 101, 1455.
109. HOBSTETTER J. N., RENTON C. A. — J. Appl. Phys., 1962, 33, 600.
110. HIRAKI A. — J. Phys. Soc. Japan, 1966, 21, 34.
111. БЕЛЯЕВ А. Д., ДАЦЕНКО Л. И., МАЛОГОЛОВЕЦ С. С. — УФЖ, 1967, 12, 655.
112. АБДУРАХМАНОВА С. Н. и др. ФТП, 1970, 4, 2298.

113. БОЛТАКС Б. И. Диффузия в полупроводниках. М., Физматгиз, 1961.
114. ВИТОВСКИЙ Н. А., МАКСИМОВ М., МАШОВЕЦ Т.— ФТП, 1970, 4, 2276.
115. WHAN R. E. — Phys. Rev., 1965, 140, A690.
116. SEEGER A., CHIK K. P. — Phys. Stat. Sol., 1958, 29, 455.
117. Витовский Н., Максимов М., Машовец Т. — ФТП, 1970, 4, 1030. — ФТП, 1971, 5, 1256.
118. KUHLMANN-WILSDORF D., SEZAKI K. — J. Phys. Soc. Japan, Suppl. III, 1963, 18, 54.
119. БОЛТАКС. Б. И., БУДАРИНА С. И. — ФТТ, 1969, 11, 418.
120. БУДАРИНА С. И., КОНОРОВА Л. Ф. — ФТТ, 1971, 13, 330.
121. СМАГИНА Е. И., КУЦЕВ В. С., ОРМОНТ Б. Ф. — ДАН СССР, 1957, 115, 354.
122. СМИРНОВА В. И., ОРМОНТ Б. Ф. — ДАН СССР, 1954, 96, 557. — ЖФХ, 1956, 30, 1327.
123. TIMMER C. — J. Appl. Phys., 1957, 28, 495.
124. FRENKEL J. — Zs. f. Phys., 1926, 35, 652.
125. AIGRAIN P., BALKANSKI M. Table de constante des semiconducteurs. Pergamon, Paris, 1961.
126. TEAL G. K., LITTLE J. B. — Phys. Rev., 1950, 78, 647.
127. LARK-HOROVITZ K. — Electrical Eng., 1949, 68, 1047.
128. FRITZSCHE H., CUEVANS M. — Phys. Rev., 1964, 119, 1238.
129. GEBALLE T. H., MORIN F. J. — Phys. Rev., 1954, 95, 1085.
130. GONWELL E. — Bull. Am. Phys. Soc., 1954, 29, 18.
131. DEBYE P. — Phys. Rev., 1953, 91, 208.
132. DÜRR W., JAUMANN J., SEILER K. — Z. Naturforch. 1953, 8a, 39.
133. BLAKEMORE J. S. — Bull. Am. Phys. Soc., 1958, 3, 328.
134. BLAKEMORE J. S. — Philos. Mag., 1959, 4, 560.
135. ЖУРКИН Б. Г. и др. — Изв. АН СССР, 1959, 5, 86.
136. DEBYE P., CONWELL E. — Phys. Rev., 1954, 93, 693.
137. МИСЕЛЮК Е. Г., БАРАНСКИЙ П. И., КОСЕНКО В. Е. Труды сессии АН УССР по мирному использованию атомной энергии, К., Изд-во АН УССР, 1958, с. 140.
138. THURMOND C. C., STRUTHERS D. J. — J. Phys. Chem., 1953, 57, 831.
139. FRITZSCHE H. — J. Phys. Chem. Solids, 1958, 6, 69.
140. SASAKI W., DE BRUYN OUBOTER R. — Physica, 1961, 27, 877.
141. BURTON J. A. — Physica, 1954, 20, 845.

142. ГЛИНЧУК К. Д. — Полупроводниковая техника и микроэлектроника. К., « Наукова думка », 1971, 5, 100.
143. КУРОВА И. А., КАЛАШНИКОВ С. Г. — ЖТФ, 1958, 28, 256
144. MORTIMER I. — J. Electrochem. Soc., 1958, 105, 739.
145. MORIN F. J., REISS H. — Bull. Am. Phys. Soc., 1957, 2, 135.
146. MORIN F. J., REISS H. — J. Phys. Chem. Solids, 1957, 3, 196.
147. КУРОВА И. А., ТЯПКИНА Н. Д. — ФТТ, 1960, 2, 3106.
148. TYLER W. W. — Bull. Am. Phys. Soc., 1958, 3, 128.
149. ГЛИНЧУК К. Д., МИСЕЛЮК Е. Г., Фортунатова Н. Н. — ФТТ, 1959, 1, 1345.
150. ГЛИНЧУК К. Д., ТКАЧ Н. М. — УФЖ, 1961 6, 49.
151. DUNLAP W. C. — Phys. Rev., 1953, 91, 208.
152. DUNLAP W. G. — Phys. Rev., 1953, 91, 1282.
153. KAISER W., FAN H. — Phys. Rev., 1954, 93, 977.
154. KAISER W., FAN H. — Phys. Rev., 1954, 93, 911A.
155. NEWMAN R. — Phys. Rev., 1954, 94, 278.
156. DUNLAP W. C. — Phys. Rev., 1955, 97, 614.
157. DUNLAP W. C. — Phys. Rev., 1955, 98, 1535.
158. TWEET A. G. — Phys. Rev., 1955, 99, 1182.
159. DUNLAP W. C. — Phys. Rev., 1955, 100, 1629.
160. KLEIN C. A., DEBYE P. P. Proc. Intern. Conf. Semicond. Phys. Prague 1960, Prague 1961, p. 278.
161. FULLER C. S., Struthers J. D. — Phys. Rev., 1952, 87, 526.
162. SLICHTER W. P., KOLB E. P. — Phys. Rev., 1952, 87, 527.
163. RANK D. H., CRONEWEYER D. C. — Phys. Rev., 1953, 90, 202.
164. FINN G. — Phys. Rev., 1953, 91, 754.
165. MORIN F. J., MAITA J. P. — Phys. Rev., 1953, 90, 337.
166. BURTON J. A. ET AL. — J. Phys. Chem., 1953, 57, 853.
167. DUNLAP W. C. — Bull. Am. Phys. Soc., 1954, 29, 21.
168. BURSTEIN E. et al., — Phys. Rev., 1954, 93, 65.
169. FULLER C. S. et al. — Phys. Rev., 1954, 93, 1182.
170. PEARSON G. L. et al. — Phys. Rev., 1954, 93, 666.
171. BATTEY J. F., BAUM R. M. — Phys. Rev., 1954, 94, 1393.
172. DUNLAP W. C. — Phys. Rev., 1954, 96, 40.
173. HODGKINSON R. J. — Phill. Mag., 1955, 46, 410.
174. VAN DER MAESEN F., BREUKMAN J. A. — Physica, 1954, 20, 1005.
175. LOGAN R. A. — Phys. Rev., 1955, 100, 615.
176. TYLER W. W., WOODBURY H. H. — Phys. Rev., 1956, 102, 647.

177. SHULMAN R. G., WYLUDA B. J. — Phys. Rev., 1957, 102, 1455.
178. WOODBURY H. H., TYLER W. W. — Phys. Rev., 1957, 105, 84.
179. TWEET A. G. — Phys. Rev., 1958, 111, 57.
180. WOLFSTIRN K., FULLER C. S. — J. Phys. Chem. Sol., 1958, 7, 141.
181. КАЛАШНИКОВ С. Г. и др. — ФТП, 1967, 1, 116.
182. ЛАШКАРЕВ В. Е. и др. — УФЖ, 1959, 4, 372.
183. ЛАШКАРЕВ В. Е. и др. — ФТТ, Сб. статей, II, 1959, 39.
184. ТЯПКИНА Н. Д., КРИВОПОЛЕНОВА М. М., ВАВИЛОВ В. С., — ФТТ, 1964, 6, 2192.
185. ТЯПКИНА Н. Д., ВАВИЛОВ В. С. — ФТТ, 1965, 7, 1252.
186. АЗАМАТОВ З. Т., ВАВИЛОВ В. С., ТЯПКИНА Н. Д. — ФТП, 1967, 1, 102.
187. DUNLAP W. C. — Phys. Rev., 1952, 85, 945.
188. Semiconductors. Ed. by N. Hannay, New York, 1959.
189. NEWMAN R., TYLER W. W. Solid State Physics. Acad. Press Inc., N. — Y., 1959, vol. VIII, p. 49.
190. BORRELLO S. R., LEVINSTEIN H. — J. Appl. Phys., 1962, 33, 2947.
191. KANEDA T. et al. — Japan. J. appl. Phys., 1970, 9, 1184.
192. СОКОЛОВ Е. Б., ПРОКОФЬЕВА В. К., ЛЕВИН М. Н. — Электронная техника, 1970, 14, 104.
193. NEWMANN R., TYLER W. — Phys. Rev., 1955, 72, 587.
194. WOODBURY H. H., TYLER W. W. — Phys. Rev., 1955, 98, 1534.
195. WOODBURY H. H., TYLER W. W. — Phys. Rev. 1955, 100, 659.
196. TYLER W., WOODBURY H., NEWMANN R. — Bull. Am. Phys. Soc., 1954, 29, 21.
197. TYLER W. W., WOODBURY H. H., NEWMANN R. Phys. Rev., 1954, 94, 1419.
198. NEWMANN R., TYLER W. W. — Bull. Am. Phys. Soc., 1954, 29, 40.
199. VAN DER MAESEN F., PENNING P. — Philips. Res. Rep., 1953, 8, 241.
200. TYLER W., NEWMANN R., WOODBURY H. — Phys. Rev., 1955, 98, 461.
201. VAN DER MAESEN F., BRENKMAN J. A. — Philips Res. Rep., 1954, 9, 225.
202. BATTEY J. F., BAUM R. M. — Phys. Rev., 1955, 100, 1634.
203. PENNING P. — Phys. Rev., 1956, 102, 1414.
204. KANAI Y., NII R. — J. Phys. Soc. Japan, 1956, 11, 83.
205. KANAI Y., NII R. — J. Phys. Soc. Japan, 1957, 12, 125.

206. TYLER W. W., WOODBURY H. H. — Bull. Am. Phys. Soc., 1957, 2, 135.
207. КИЧИГИН Д. А., ЛОБАЧЕВ В. П. — ФТТ, 1966, 8, 249.
208. KAISER W. Proc. Intern. Conf. on Semicond. Phys. Prague, 1960, Prague 1961, p. 821.
209. ELLIOT G. — Nature, 1957, 180, 1350.
210. FULLER C. S., KAISER W., THURMOND C. D. — J. Phys. Chem. Solids, 1960, 16, 161.
211. KAISER W., HROSTOWSKI H., THURMOND C. — Bull. Am. Phys. Soc., 1960, 5, 61.
212. FULLER C. S. — J. Phys. Chem. Solids, 1961, 19, 18.
213. FULLER C. S., DOLEIDEN F. H. — J. Phys. Chem. Solids, 1961, 19, 251.
214. KAISER W., THURMOND C. D. — J. Appl. Phys., 1961, 32, 115.
215. KAISER W. — J. Phys. Chem. Solids, 1962, 23, 255.
216. FULLER C. S., WOLFSTIRN K. — J. Appl. Phys., 1962, 33, 438.
217. MILLETT E. J., WOOD L. S., BEW G. — Brit. J. Appl. Phys., 1965, 16, 1593.
218. EIICHI ADACHI — J. Phys. Chem. Solids, 1967, 28, 1821.
219. CLARKE E. N. — Phys. Rev., 1953, 91, 756.
220. CLARKE E. N. — Phys. Rev., 1954, 95, 284.
221. WIERINGEN A., WARMOLTZ N. — Physica, 1956, 22, 849.
222. REISS H. — J. Chem. Phys., 1956, 25, 681.
223. KAUS P. E. — Phys. Rev., 1958, 109, 1944.
224. TRUMBORE F. A. — J. Electrochem. Soc., 1956, 103, 597.
225. PAPAZIAN H. A., WOLSKY S. P. — J. Appl. Phys., 1956, 27, 1561.
226. МОВЧАН Е. А., БОНДАР Н. Н. — УФЖ, 1963, 8, 496.
227. БАРАНСКИЙ П. И., БАЙДАКОВ В. В., ЛЕВИНЗОН Д. И. — Изв. АН СССР, сер. Неорганические материалы, 1967, 3, 1259.
228. ЛЕВИНЗОН Д. И., МАКАРОВ Г. Г., ШЕРШЕЛЬ В. А. В кн.: Кремний и германий. М., «Металлургия», 1969, с. 76.
229. ЛЕВИНЗОН Д. И. и др. — Изв. АН СССР, сер. Неорганические материалы, 1968, 4, 280.
230. TROMBE F. — Chimie et industrie, 1957, 3, 540.
231. TRAVENDAL A. J. Lithium drifted germanium detectors. International atomic Energy agency, Vienn, 1966, p. 4.
232. WELTRIN R., SUTALIN R. A. — J. Phys. Soc. Japan, 1963, 18, 136.
233. KITTEL C., MITCHELL A. — Phys. Rev., 1954, 96, 1488.
234. LAMPERT M. — Phys. Rev., 1955, 97, 352.

235. KOHN W., LUTTINGER J. W. — Phys. Rev., 1955, 97, 1721; 98, 915.
236. KLEINER W. — Phys. Rev., 1955, 97, 1722.
237. КЕЛДЫШ Л. В., — ЖЭТФ, 1963, 45, 364.
238. ТОЛПЫГО К. Б. — ФТТ, 1969, 11, 2846.
239. GLODEANY A. — Revue Roumaine de physique, 1969, 14, 139.
240. KOHN W. — Solid State Phys., 1957, 5, 258.
241. BURSTEIN E., PICUS G., SCLAR N. Photoconductivity Conference, Atlantic Cyty, 1954, Wiley, N.-Y., 1956, p. 353.
242. DUNLAP W. C. — Progress in Semicond., 1957, 2, 165.
243. HALL R. N. — J. Phys. Chem. Solids, 1957, 3, 63.
244. Проблемы физики полупроводников. Под ред. В. Л. Бонч-Бруевича. М., ИЛ, 1957.
245. SWALIN R. A. — J. Phys. Chem. Solids, 1962, 23, 154.
246. DUNLAP W. — Phys. Rev., 1954, 94, 1531.
247. SEVERIENS J., FULLER S. — Phys. Rev., 1953, 92, 1322.
248. FULLER G., DITZENBERGER J. — Phys. Rev., 1953, 91, 193.
249. ПАУЛИНГ П. Природа химических связей. М., ИЛ, 1947.
250. FULLER C., Ditzenberger J. — Phys. Rev., 1953, 92, 816.
251. BURTON J. A. et al. — J. Chem. Phys., 1953, 21, 1991.
252. SABY J. S., DUNLAP W. — Phys. Rev., 1953, 90, 630.
253. HALL R. N. — J. Phys. Chem., 1953, 57, 836.
254. HALL R. N. — J. Phys. Rev., 1950, 78, 645.
255. БОЛТАКС В. И. Вопросы металлургии и физики полупроводников. М., — Л., Изд-во АН СССР, 1957, с. 121.
256. TRUMBORE F. A. — Bell. System TechN. Journ., 1960, 39, 205.
257. КОСЕНКО В. Е. — ФТТ, 1959, 1, 1622.
258. ТАГУРОВ В. И., КУЛИЕВ А. А. — ФТТ, 1962, 4, 272.
259. БЕЛЯЕВ Ю. И., ЖИДКОВ В. А. — ФТТ, 1961, 3, 182.
260. TYLER W., WOODBURY H. H. — Phys. Rev., 1956, 102, 647.
261. TRUMBORE F. A. Metallurgy of elemental and compound semiconductors — Metallurgical Society Conferences. Interscience Publishhers, N. — Y., and L., 1961.
262. CORBETT J. W., MCDONALD R. C., WATKINS G. D. — J. Phys. Chem. Solids, 1964, 25, 873.
263. TYLER W. W. — J. Phys. Chem. Solids, 1959, 8, 59.
264. ARMSTRONG J., TYLER W., WOODBURY H. — Bull. Am. Phys. Soc., 1957, 2, 265.
265. TYLER W. W., WOODBURY H. H. — Phys. Rev., 1954, 96, 874.
266. TYLER W. W., NEWMANN R., WOODBURY H. — Phys. Rev., 1954, 96, 874.

267. ТАГУРОВ В., КУЛИЕВ А. — Изв. АН АзербССР, 1962, 1, 65.
268. MOORE A. R., HERMAN F. — Phys. Rev., 1951, 81, 472.
269. KLONTZ E., LARK-HOROVITZ K.— Phys. Rev., 1951, 82, 763.
270. DAVIS L. et al. — Phys. Rev., 1952, 87, 190.
271. FLETCHER R., BROWN W., MACHLUP S. — Phys. Rev., 1953, 91, 237.
272. BROWN W. L., ELETCHER R. C. — Phys. Rev., 1953, 91, 237.
273. PEPPER R., KLONTZ E. — Phys. Rev., 1954, 94, 1410.
274. STOECKMAN F. et al.— Phys. Rev., 1955, 98, 1535.
275. SHULMAN R. G. — Phys. Rev., 1956, 102, 1451.
276. ВУЛ Б. М. и др. — Атомная энергия, 1957, 2, 533.
277. БАЛАБАНОВА Л. А., БРЕДОВ М. М. — ЖТФ, 1957, 27, 1401,
278. MAC KAY J. W., KLONTZ E. E. — Bull. Am. Soc. 1957, 2, 156.
279. ЮРКОВ Б. Я. — ЖТФ, 1958, 28, 1159.
280. VAVILOV V. S. et al. Radioisotopes Scient. Res. (Intern. Conf., Paris, 9-20, 1957), Vol. 1, London, N. — Y., Paris, Los Angeles, Pergamon Press, 1958, p. 482.
281. SPEAR W. E. — Phys. Rev., 1958, 112, 362.
282. SPEAR W. E. et al. — Bull. Am. Phys. Soc., 1958, 3, 141.
283. PIKE J. K., GUMMEROW R. L., CHERRY A. R. — Bull. Am. Phys. Soc., 1958, 3, 260.
284. ВАВИЛОВ В. С., ГИППИУС А. А., ГОРШКОВ М. М. — ЖЭТФ, 1959, 37, 23.
285. ZAREBA A. — Bull. Acad. polon. Sci. Ser. Sci. math. astron. et Phys., 1959, 7, 255.
286. N'GUYEN VAN DONG et al. — C. R. Acad. Sci., 1959, 248, 788.
287. BROWN W. L., ANGUSTINIAK W. M. — J. Appl. Phys., 1959, 30, 1300.
288. VAN LINT V. A. J., ROTH H. — J. Appl. Phys., 1959, 30, 1235.
289. LOFERSKI J. J., RAPPAPORT P. — J. Appl. Phys., 1959, 30, 1181.
290. BARUCH P. — J. Phys. Chem. Solids, 1959, 8, 153.
291. ZAREBA A. Proc. Intern. Conf. Semicond. Phys. Prague, 1960, Prague, 1961, p. 476.
292. KOMATSUBARA KLICHI. — J. Phys. Soc. Japan, 1961, 16, 125.
293. АКИМЧЕНКО И. П., ВАВИЛОВ В. С., ПЛОТНИКОВ А. Ф. — ФТТ, 1963, 5, 1417.
294. BILDWIN J. A. — J. Appl. Phys., 1965, 36, 793, 2079.

295. NORTH J. G., BUSCHERT R. C. — Phys. Rev., 1966, 143, 609.
296. АКИМЧЕНКО И. П., ВАВИЛОВ В. С., ПЛОТНИКОВ А. Ф. — ФТТ, 1966, 8, 1981.
297. СМИРНОВ Л. С., СТАСЬ В. Ф., ХАЙНОВСКАЯ В. В. — ФТП, 1969, 3, 1760.
298. CLELAND J. W., PACIESAS W. B. — IEEE Trans. Nucl. Sci., 1969, 16, 19.
299. ГЕРАСИМОВ А. Б., РОГАЧЕВ А. А., ЭРИСТАВИ Г. Л. — ФТП, 1968, 2, 1531.
300. HIRAKI A., FUKUNAGA K. — J. Phys., Soc. Japan, 1969, 27, 1698.
301. ДУДКО Г. В., и др. — ФТТ, 1970, 12, 1292.
302. АБИЕВ А. К. Автореф. канд. дисс. ИФ АзербССР, Баку, 1970.
303. КОНОВАЛЕНКО Б. М., РЫВКИН С. М., ЯРОШЕЦКИЙ И. Д. — ФТТ, 1963, 5, 2075.
304. ГЕРАСИМОВ А. Б., КОНОВАЛЕНКО Б. М., РЫВКИН С. М. В кн.: Радиационная физика неметаллических кристаллов. К., « Наукова думка », 1967, с. 140.
305. ГЕЙЦИН И. И. и др. В кн.: Радиационная физика неметаллических кристаллов. К., « Наукова думка », 1967, с. 174.
306. СПИЦЫН А. В. В кн.: Радиационная физика неметаллических кристаллов. К., « Наукова думка », 1967, с. 179.
307. CLELAND J. W., CRAWFORD J. H., HOLMES D. K. — Bull. Am. Phys. Soc., 1956, 1, 135.
308. CLELAND J. W., CRAWFORD J. H., HOLMES D. K. — Phys. Rev., 1956, 102, 722.
309. ВИТОВСКИЙ Н. А., МАШОВЕЦ Т. В., РЫВКИН С. М. — ФТТ, 1959, 1, 1381.
310. ВИТОВСКИЙ Н. А. и др. — ФТТ, 1961, 3, 998.
311. CURTIS O. L., GRAWFORD J. H. — Phys. Rev., 1962, 126, 1342, 1961, 124, 1731.
312. ВИТОВСКИЙ Н. А. и др. — ФТТ, 1963, 5, 1833.
313. ГЕРАСИМОВ А. Б. и др. — ФТТ, 1964, 6, 3166.
314. ВИТОВСКИЙ Н. А., МАШОВЕЦ Т. В., РЫВКИН С. М. — ФТТ, 1964, 6, 1883.
315. FUMIKO NAKAZAWA et al. — J. Phys. Chem. Solids., 1965, 26, 1895.
316. МАШОВЕЦ Т. В., ХАНСЕВАРОВ Р. Ю. — ФТТ, 1965, 7, 308.
317. GÖSTA SWENSON. — Arkiv fys. 1966, 31, 555.
318. БАРАНСКИЙ П. И., СЕМЕНЮК А. К. — ФТП, 1967, 1, 1150.
319. БАРАНСКИЙ П. И., КОНОЗЕНКО И. Д., СЕМЕНЮК А. К. — ФТП, 1967, 1, 1146.

320. СЕМЕНЮК А. К. Автореф. канд. дисс. ИФ АН УССР, К., 1969.
321. ВАСИЛЬЕВ А. В., СМИРНОВ О. С. В кн.: Радиационная физика неметаллических кристаллов. К., « Наукова думка», 1967, с. 183.
322. СТАРОДУБЦЕВ С. В. и др. В кн.: Радиационная физика неметаллических кристаллов, К., « Наукова думка », 1967, с. 166.
323. MALKOVSKA M. — Чехослов. физ. журнал., 1955, 5, 545.
324. КРИВОВ М. А., МАЛЯНОВ С. В., ПОТАХОВА Г. И. В кн.: Радиационная физика неметаллических кристаллов. К., « Наукова думка », 1967, С. 169.
325. BRATTAIN W. H., PEARSON G. L. — Phys. Rev., 1950, 80, 846.
326. MCKAY K. C. — Phys. Rev., 1951, 84, 829.
327. BECKER M. W., LARK-HOROVITZ K. — Bull. Am. Phys. Soc., 1956, 1, 331.
328. ASCOLI A., ASDEUTE M., GERMAGNOLI E. — Energia nucl., 1957, 4, 131.
329. LARK-HOROVITZ K., GOBELLI G. W. — Bull. Am. Phys., Soc., 1957, 2, 355.
330. GOBELI G. W. — Phys. Rev., 1958, 112, 732; Bull. Am. Phys. Soc., 1957, 2, 335.
331. GOBELI G. W. — Phys. Rev. Lett., 1958, 1, 349.
332. DORDA G. — Чехослов. физ. журн., 1958, 8, 181.
333. LARK-HOROVITZ K. et al. — Phys. Rev., 1948, 73, 1256.
334. FORSTER J. H., FAN H. Y., Lark-Horovitz K. — Phys. Rev., 1953, 91, 229.
335. KLEITMAN D., YEARIAN H. J. — Phys. Rev., 1957, 108, 901.
336. KLEITMAN D., LARK-HOROVITZ K. — Bull. Am. Phys. Soc., 1957, 2, 156.
337. HASIGUTI R., MATSUUBARA E., ISHINO S. — J. Phys. Soc., Japan, 1957, 12, 1351.
338. SIMMONS R. O., BALLUFFI R. W. — J. Appl. Phys., 1959, 30, 1249.
339. VOOK F. L., BALLUFFI R. W. — Phys. Rev. Lett., 1959, 2, 16; Phys. Rev., 1959, 113, 72.
340. SIMMONS R. O. — Phys. Rev., Lett., 1959, 2, 16; Phys. Rev., 1959, 113, 70.
341. CUSSINS W. D. — Proc. Phys. Soc., 1955, 68, 213.
342. ALLEN R. B., FRANSWORTH H. E. — Phys. Rev., 1955, 98, 1179.
343. LAW J. T., GARRET C. G. B. — Appl. Phys., 1956, 27, 656.

344. AUTLER S. H., MC WHORTER A. L., Gebbie H. A. — Bull. Am. Phys. Soc., 1956, 1, 145.
345. MADDEN H. H., FRANSWORTH H. E. — Bull. Am. Phys. Soc., 1956, 1, 53.
346. WOLSKY SUMNER P. — Pys. Rev., 1957, 108, 1131.
347. WEHNER G. K. — Appl. Phys., 1958, 29, 217.
348. WANG S., WALLIS G. — J. Appl. Phys., 1959, 30, 285.
349. ПАВЛОВ П. В. и др. — ДАН СССР, 1965, 163, 1128.
350. DAVIS R. E. et al. — Phys. Rev., 1948, 74, 1255.
351. CRAWFORD J. H. et al. — Phys. Rev., 1952, 85, 730.
352. CRAWFORD J. H. et al. — Phys. Rev., 1953, 91, 243.
353. FAGEN E., GOFF J., Pearlman N. — Phys. Rev., 1954, 94, 1415.
354. CLELAND J. W., CRAWFORD J. H., Pigg I. C. — Phys. Rev., 1955, 98, 1742.
355. BROCKHOUSE B. N., JYENGAR P. K. — Phys. Rev., 1957, 108, 894.
356. ВАВИЛОВ В. С. и др. — ЖЭТФ, 1957, 32, 702.
357. CURTIS O. L. — J. Appl. Phys., 1957, 28, 921.
358. WITTELS M. C. — J. Appl. Phys., 1957, 28, 921.
359. ROGER CHANG — J. Appl. Phys., 1957, 28, 385.
360. GLELAND J. W., CRAWFORD J. H. — J. Appl. Phys., 1958, 29, 149.
361. CURTIS O. L., CLELAND J. W., CRAWFORD J. H. — J. Appl. Phys., 1958, 29, 1722.
362. RUBY S. L., SCHUPP E. D., WELLEY E. D. — Phys. Rev., 1958, 111, 1493.
363. MEESSENGER G. C., SPRATT J. P. — Proc. IRE, 1958, 46, 1038.
364. ВАВИЛОВ В. С. и др. В кн.: Металлургия и металловедение. М., Изд-во АН СССР, 1958, с. 447.
365. СПИЦЫН А. В., ВАВИЛОВ В. С. — ЖЭТФ, 1958, 34, 530.
366. SCHWEINLER H. C. — J. Appl. Phys., 1959, 30, 1125.
367. GHOSE A. et al. — Phys. Rev. Lett., 1959, 2, 21.
368. RUBY S. L., SCHUPP F. D., WOLLEY E. D. — Phys. Rev. Lett., 1959, 1, 187.
369. BLOUNT E. J. — Phys. Rev., 1959, 113, 995.
370. VAN DONG N., KOCH L. Proc. Intern. Conf. Semicond. Phys. Prague, 1960, Prague, 1961, p. 297.
371. WHAN R. E. — J. Appl. Phys., 1966, 37, 2435.
372. ЛАТЫШЕВ А. В. и д. — ФТП, 1970, 4, 1529.
373. ТКАЧЕВ В. Д., УРЕНЕВ В. И. — ФТП, 1970, 4, 2405.
374. ВАВИЛОВ В. С. Действия излучений на полупроводники. М., Физматгиз. 1963.
375. СМИРНОВ Л. С., ГЛАЗУНОВ П. Я. — ФТТ, 1959, 1, 1376.

376. ЗЕЙТЦ Ф., В кн.: Действия излучений на полупроводники и изоляторы. Под ред. С. М. Рывкина. М., ИЛ, 1954, с. 9.
377. KLONTZ E. E., Lark-Horovitz K. — Phys. Rev., 1951, 86, 643.
378. LOFERSKI J. J., RAPPAPORT P. — Phys. Rev., 1958, 111, 432.
379. KAHN J. — J. Appl. Phys., 1959, 30, 1310.
380. WERTHEIM G. K. — Phys. Rev., 1958, 110, 1272.
381. BROWN W. L., AUGUSTYNIAK W. M., WAITE T. R. — J. Appl. Phys., 1959, 30, 1258.
382. СПИЦЫН А. В., СМИРНОВ Л. С. — ФТТ. 1962, 4, 3456.
383. PIGG J. C., CRAWFORD J. H. — Phys. Rev., 1964, 135, A1141.
384. WHAN R. E. — Phys. Rev., 1965, 140, A690.
385. BECKER J. C., Gorreli J. C. — J. Appl. Phys., 1965, 36, 3606.
386. SAITO H., PIGG J. C., CRAWFORD J. H. — Phys. Rev., 1966, 144, 725.
387. ГЕРАСИМОВ А. Б., РОГАЧЕВ А. А., ЭРИСТАВИ Г. Л. — ФТП, 1967, 1, 1582.
388. ХАЙНОВСКАЯ В. В., СМИРНОВ Л. С. — ФТТ, 1966, 8, 3403; 1967, 9, 2043.
389. ХАЙНОВСКАЯ В. В., ЭДЕЛЬМАН Ф. Л., СМИРНОВ Л. С. — ФТТ, 1968, 10, 274, 1549.
390. ВАВИЛОВ В. С. — УФН, 1964, 84, 431.
391. АКИМЧЕНКО И. П., ВАВИЛОВ В. С., ПЛОТНИКОВ А. Ф. — ФТТ, 1964, 6, 1718.
392. КОНСТАНТИНЕСКУ К. — ФТТ, 1959, 1, 1766.
393. КАЛАШНИКОВ С. Г., МОРОЗОВ А. И. — ФТТ, 1960, 2, 2813.
394. SEEGER A. Sol. St. Phys. in Electron. Telecom. (Ed. by M. Deisrant and J. L. Michiels), Acad. Press, N. — Y. 1960, 1, 61.
395. PENNING P., HORNSTRA J., VINK H. J. Halbleiterprobleme. (Ed. by W. Schottky), 4, 114, Braunshweig, 1958.
396. BROWN W. L., FLETCHER R. C. — Phys. Rev., 1953, 92, 591.
397. WATE T. R. — Bull. Am. Phys. Soc., 1957, 2, 156; Phys. Rev., 1957, 107, 463.
398. BEMSKI G., AUGUSTYNIAK W. — Phys. Rev., 1957, 108, 645.
399. AIROLDI G., FUHRMAN Z., GERMAGNOLI E. — Nuovo Cimento, 1959, 14, 452.
400. ASADA T. et al. — J. Phys. Soc., 1960, 15, 93.
401. СПИЦЫН А. В., СМИРНОВ Л. С. — ФТТ, 1962, 4, 3456.

402. ISHINO S., NAKAZAWA F., HASIGUTI R. — J. Phys. Chem. Solids, 1963, 24, 1033.
403. ГЕРАСИМОВ А. Б., КОНОВАЛЕНКО Б. М. — ФТТ, 1965, 7, 2545.
404. WHAN R. E. Proc. Santa Fe Conf., 195, Plenum Press, N. — Y., 1968.
405. MAC KAY J. M., KLONTZ E. E. — Proc. Santa Fe Conf., 175, Plenum Press, N.— Y., 1968.
406. HIRAKI A., CLELAND J. W., CRAWFORD J. H. — J. Appl. Phys., 1967, 38, 3519.
407. STREETMAN B. G. — J. Appl. Phys., 1966, 37, 3145.
408. STROUR J. R., CURTIS O. L. — Phys. Rev., 1970, 2B, 4977.
409. MAC KAY J. W., KLONTZ E. E., GOBELI G. W. — Phys. Rev. Lett., 1959, 2, 146.
410. BROWN W. L. — Nucl. Instr., 1959, 5, 234.
411. BARUCH P. — Nucl. Instr. Meth., 1961, 11, 196.
412. KORTRINGTH J. M., MAC KAY J. W. — Bull. Am. Phys. Soc., 1962, 7, 330.
413. MAC KAY J. W., KLONTZ E. E. Radiation Damage in Solids. III, Vienna, 1963, p. 27.
414. MAC KAY J. W., KLONTZ E. E. — Radiation Damage in Semiconductors, Paris, 1965, p. 11.
415. ISHINO S., MITCHELL E. W. — Proc. Tokyo Sumposium of Lattice Defects. Tokyo, 1966.
416. ГЕРАСИМОВ А. Б. и др. — ФТП, 1967, 1, 982.
417. FUKUOKA N. et al. — J. Appl. Phys., 1967, 38, 4098.
418. FLANAGAN T. M., KLONTZ E. E. — Phys. Rev., 1968, 167, 789.
419. СМИРНОВ Л. С., СТАСЬ В. Ф., ХАЙНОВСКАЯ В. В. — ФТП, 1971, 5, 1179.
420. BOURGOIN J., MOLLOT F. — Phys. Stat. Sol. (b), 1971 43, 343.
421. LARK-HOROVITZ K. — Semiconducting Materials. N. — Y., 1951, p. 47.
422. SLATER J. — J. Appl. Phys., 1951, 22, 237.
423. GRAWFORD J. H., CLELAND J. W. — Progress in Semicond., 1957, 2, 69.
424. FAN J., LARK-HOROVITZ K. — Semiconductors and Phosphors. N. — Y., 1958, p. 113.
425. ВАВИЛОВ В. С. — УФН, 1961, 75, 263.
426. CRAWFORD J. H. — JEEE Transact. Nucl. Science, 1963, 10S, 1.
427. CRAWFORD J. H. — Proc. Intern. School. Phys. « Enrico Fermi », 1963, 18, 333.

428. CRAWFORD J. H. The Interaction of Irradiation with Solids. Amsterdam, 1964, p. 421.
429. VAVILOV V. S. — Phys. Stat. Sol., 1965, 2, 447.
430. VAVILOV V. S. Radiation Damage in Semiconductors. Paris, 1965, p. 115.
431. WATKINS G. D. Radiation Damage in Semiconductors. Paris, 1965, p. 97.
432. HASIGUTI R. R., ISHINO S. Radiation Damage in Semiconductors. Paris, 1965, p. 259.
433. ТКАЧЕВ В. Д. В кн.: Актуальные вопросы физики полупроводников и полупроводниковых приборов. Вильнюс, 1969, с. 113.
434. Действие излучений на полупроводники и изоляторы. Под ред. С. М. Рывкина, М., ИЛ., 1954.
435. DIENES G., VINEYARD G. Radiation Effect in Solids. New York. 1957.
436. РОДЕС Р. Г. Несовершенства и активные центры в полупроводниках. М., «Металлургия», 1968.
437. КОНОБЕЕВСКИЙ С. Г. Действие излучения на материалы. М., «Атомиздат», 1967.
438. BAUERLEIN R. — Zs. f. Phys., 1963, 176, 498.
439. SCAFF J., THEURER H. — OSR Report, 1945, 24, 1408.— J. of Metals, 1951, 191, 59
440. MORIN F. J., MAITA J. P. — Phys. Rev., 1953, 90, 337.
441. КАЛАШНИКОВ С. Г., ОСТРОБОРОДОВА В. В. — ЖТФ, 1955, 25, 1163.
442. ТРОУСИЛ З. — Чехослов. физ. журн., 1955, 5, 393.
443. LOGAN R. A., SCHWARTZ M. — J. Appl. Phys., 1955, 26, 1287.
444. WANG P. — J. Phys. Chem., 1956, 60, 45.
445. МАШОВЕЦ Т. В., РЫВКИН С. М. — ЖТФ, 1957, 27, 238.
446. ЖИДКОВ В. А., ЛАШКАРЕВ В. Е. — ЖТФ, 1957, 27, 877.
447. HOPKINS R. L., CLARKE E. N. — Phys. Rev., 1955, 100, 1786.
448. МАШОВЕЦ Т. В. — ЖТФ, 1958, 28, 1140.
449. ЖИДКОВ В. А. — ФТТ, 1961, 3, 459, 464.
450. SEILER K. et al.— Naturwiss., 1953, 40. 56.
451. АЛЕКСЕЕВА В. Г., ЗОБИНА Б. Н., КАРПОВА И. В. — ЖТФ, 1957, 27, 215.
452. БОЛТАКС Б. И. Полупроводники в науке и технике 1. М. — Л., АН СССР, 1957, с. 221.
453. LARK-HOROVITZ K. et al. — Phys. Rev., 1948, 73, 1256.
454. DE SORBO W., DUNLAP W. C. — Phys. Rev., 1951, 83, 879.

455. TAYLOR W. E. — Phys. Rev., 1952, 86, 642.
456. DUNLAP W. C. — Phys. Rev., 1952, 87, 190.
457. BAUM R. M., HUNG C. H. — Phys. Rev., 1952, 88, 134.
458. GOLDBERG C. — Phys. Rev., 1952, 88, 920.
459. ESAKI R. S. — Phys. Rev., 1953, 89, 1026.
460. TWEET A. G. — J. Appl. Phys., 1959, 30, 2002.
461. HIRAKI A., SUITA T. — J. Phys. Soc. Japan, 1962, 17, 408. — J. Phys. Soc. Japan, 1963, 18, Suppl. III. 254.
462. ISHINO S., NAKAZAWA F., HASIGUTI R. — J. Phys. Soc. Japan, 1965, 20, 817.
463. FULLER C., WOLFSTIRN K. — J. Phys. Chem. Sol., 1965, 26, 1463.
464. ЕЛИСТРАТОВ А. М., ДАЦЕНКО Л. И. — ФТТ, 1966, 8, 809.
465. KHANSEVAROV R. YU., MASHOVETS T. V., VITOVSKI N. A. — Phys. Stat. Sol., 1967, 22, K103.
466. MAESEN F. et al. — Phil. Res. Reports, 1953, 8, 241.
467. BLANK K., GEIST D., SEILER K. — Zs. f. Naturforsch., 1954, 9a, 515.
468. ЖИДКОВ В. А., ЛАШКАРЕВ В. Е. — Изв. АН СССР, сер. физич., 1956, 20, 1521.
469. MAYBURG S. — Phys. Rev., 1956, 103, 1130.
470. MAC KAY J. W., KLONTZ E. E. — J. Appl. Phys., 1959, 30, 1269.
471. PATEL J. R., CHAUDHURI A. R., RUBIN L. G. — Bull. Am. Phys. Soc., 1960, 5, 375.
472. KABLER N. N. — Bull. Am. Phys. Soc., 1962, 7, 65.
473. CELLI V., KABLER M., NINOMIYA T. — J. Phys. Soc. Japan, 1963, 18, 20.
474. ГРИДНЕВА И. В. и др. — УФЖ, 1970, 15, 611.
475. COTTRELL A. H., BILBY B. A. — Proc. Phys. Soc., 1949, A62, 49.
476. BULLOUGH R., NEWMAN R. C. — Progress in Semicond., 1963, 7, 99.
477. БАЙДАКОВ В. В. и др. — УФЖ, 1971, 16, 353.
478. МИЛЕВСКИЙ Л. М. — ФТТ, 1960, 2, 2118.
479. КАЛАШНИКОВ С. Г., МЕДНИКОВ А. К. — ФТТ, 1960, 2, 2058.
480. СМИРНОВ Л. С., СТАСЬ В. Ф., ХАЙНОВСКАЯ В. В. — ФТП, 1971, 5, 85.
481. АМЕЛИНКС С. Методы прямого наблюдения дислокаций. М., «Мир», 1968.
482. FRIEDEL J., Dislocation, Oxford, 1964.
483. COTTRELL A., Theory of Crystal Dislocation. London, 1964.
484. РИД В. Т. Дислокации в кристаллах. М., Гостехиздат, 1957.

485. КОТТРЕЛЛ А. Х. Дислокация и пластическое течение в кристаллах. М., Металлургиздат, 1958.
486. Дислокация и механические свойства кристаллов. Перев. с англ. под ред. М. В. Классин-Неклюдовой и В. Л. Инденбола. М., 1960.
487. АКУЛОВ Н. С. Дислокация и пластичность. Минск, АН БССР, 1961.
488. Ультразвуковые методы исследования дислокаций. Перев. с англ. и нем. под ред. Л. Г. Меркулова. М., ИЛ, 1963.
489. ЭШЕЛБИ ДЖ. Континуальная теория дислокаций. Перев. с англ. под ред. Б. Я. Любова. М., ИЛ, 1963.
490. WEERTMAN J., WEERTMAN J. R. Elementary dislocation theory. N. — Y. Macmillan; London, Collier — Macmillan, 1964.
491. Дислокации в кристаллах. Библиографический указатель работ за 25 лет — по 1958 г. включительно. М., АН СССР, 1959.
492. Дислокации в кристаллах. Библиографический указатель работ за 1959 — 1964 гг. Вып. 2. М., «Наука», 1966.
493. GALLAGHER C. J. — Phys. Rev., 1952, 88, 721.
494. ELLIS W. C., GREINER E. S. — Phys. Rev. 1953, 92, 1061.
495. SHOCKLEY W. — Phys. Rev., 1953, 91, 228.
496. READ W. T. — Philos. Mag., 1954, 45, 775.
497. ALLEN J. W. — J. Electronics, 1956, 1, 580.
498. БОНЧ-БРУЕВИЧ В. Л., ГЛАСКО В. Б. — ФТТ, 1961, 1, 36.
499. LASKAR A. L., ROY C. L. — Proc. Nat Inst. Sci. India, A — 1963, 29, 430.
500. SCHRÖTER W., LABUSCH R. — Phys. Stat. Sol., 1969, 36, 539.
501. CELLI V., GOLD A., THOMSON R. — Phys. Rev. Lett., 1962, 8, 96.
502. ГУЛЯЕВ Ю. В. — ФТТ, 1961, 3, 1094.
503. VOGEL F. L. — J. Metals, 1956, 8, 946.
504. LOGAN L., PEARSON G., KLEINMAN D. — J. Appl. Phys., 1959, 30, 885.
505. GOLD A., CELLI V., THOMSON R. — Bull. Am. Phys. Soc., 1962, 7, 65.
506. BROUDY R. M. — Adv. Phys., 1963, 12, 135.
507. GOLACKI Z., FIGELSKI T., JASTRZEBSKA M. — Phys. Stat. Sol., 1965, 11, K35.
508. GONSKOV L. et al. — Phys. Stat. Sol., 1966, 16, 721.
509. ГИППИУС А. А. — Труды ФИ АН СССР, 1966, 37, 1.
510. PÖDÖR B. — Acta Phys. Hung. 1963, 23, 393.

511. VAN WEEREN J. H. P., KOOPMANS G., BLOK J. — Phys. Stat. Sol., 1968, 27, 219.
512. KRYLOW J., AULEYTNER J. — Phys. Stat. Sol., 1969, 32, 581.
513. BARTH W., BETTINI M., OSTERTAG U. — Phys. Stat. Sol. (a), 1970, 3, K177.
514. HOBSTETTER J. N., BREIDT P. — J. Appl. Phys., 1957, 28, 1214.
515. BLICK L., SCHRÖTER W. — Phys. Stat. Sol. 1965, 14, K55.
516. KRYLOW J. — Phys. Stat. Sol., 1969, 32, 589.
517. SCHRÖTER W. — Phys. Stat. Sol., 1967, 21, 211.
518. CHANDHURI A. R., PARTER J. R. — Bull. Am. Phys. Soc., 1960, 5, 264.
519. КУЗНЕЦОВА Е. М. — ФТТ, 1961, 3, 1987.
520. HAMAKAWA Y., NISHINO T., YAMAGUCHI J. — Japan J. Appl. Phys., 1963, 2, 371.
521. КОЛЕСНИК Л. И. — ФТТ, 1964, 6, 1253.
522. OTSUKA E., YAMAGUCHI K. — Phys. Letters, 1965, 19, 170.
523. ARTHUR J. B. et al. — Phil. Mag., 1958, 3, 940.
524. GIBSON A. F., PAIGE E. G. S. — Phil. Mag., 1958, 3, 950.
525. GIBSON A. F. — J. Phys. Chem. Solids, 1959, 8, 147.
526. ЕФИМОВ В. В., КРАВЧЕНКО А. Ф., ХАЙНОВСКАЯ В. В. — ФТП, 1967, 1, 306.
527. VAN WEEREN J. H. P., STRUIKMANS R., BLOK J. — Phys. Stat. Sol., 1967, 19, K107.
528. VAN WEEREN J. H. P. et al. — Phys. Stat. Sol., 1968, 27, 225.
529. KULIN S. A., KURTZ A. D., AVERBACH B. L. — Phys. Rev., 1955, 98, 1566.
530. MC KELVEY J. B., LONGINI R. L. — Phys. Rev., 1955, 98, 1566.
531. АЛЕКСЕЕВА В. Г., ЕЛИСЕЕВ П. Г. — ФТТ, 1959, 1, 1304
532. ИГЛИЦЫН М. И., КОЛЕСНИК Л. И. — ФТТ, 1960, 2, 1542.
533. МИЛЕВСКИЙ Л. С. — ФТТ, 1962, 4, 429.
534. BROWN R. R. — Bull. Am. Phys. Soc., 1962, 7, 619.
535. ГУЛЯЕВ Ю. В. — ФТТ, 1962, 4, 1285.
536. ЕЛИСЕЕВ П. Г., КАН ЧАН-ХЕ, НАХОДОВА И. А. — ФТТ, 1962, 4, 2880.
537. КОЛЕСНИК Л. И. — ФТТ, 1962, 4, 1449.
538. БЕЛЯЕВ А. Д. — ФТТ, 1964, 6, 2934.
539. ФИГЕЛЬСКИ Т., БЕЛЯЕВ А. Д. — ФТТ, 1964, 6, 2146.
540. ГИППИУС А. А., ВАВИЛОВ В. С. — ФТТ, 1962, 4, 2426.

541. ГИППИУС А. А., ВАВИЛОВ В. С., КОНОПЛЕВ В. С. — ФТТ, 1964, 6, 2200.
542. ГИППИУС А. А., ВАВИЛОВ В. С. — ФТТ, 1964, 6, 2361.
543. OHTA T. — J. Phys. Soc. Japan, 1960, 15, 197.
544. YAMASHITA T., OHTA T. — J. Phys. Soc. Japan, 1961, 16, 1565.
545. OHTA T. — J. Phys. Soc. Japan, 1961, 16, 1561.
546. CARRUTHERS P. — Phys. Rev. Lett., 1959, 2, 336.
547. MEYER M., MILES M. H., NINOMIYA T. — J. Appl. Phys., 1967, 38, 4481.
548. GRAM N. O., MEYER N. I. — Phys. Stat. Sol. (a), 1970, 1, 237.
549. BARTH W., GÜTH W. — Phys. Stat. Sol., 1970, 38, K141.
550. BARTH W., LANGOHR G. — Phys. Stat. Sol. (a), 1970, 3, K289.
551. URBAN K. — Phys. Stat. Sol. (a), 1970, 2, 245.
552. BARDSLEY W. — Progress in Semiconductors, L., 1960, 4, 155.
553. CAMP P. R. — J. Appl. Phys., 1954, 25, 459.
554. GOSS A. J., BENSON K. E., PFANN W. G. — Acta Met., 1956, 4, 332.
555. ТУРОВСКИЙ Б. М., МИЛЬВИДСКИЙ М. Г. — ФТТ, 1961, 3, 2519.
556. GATOS H. C. et al. — J. Appl. Phys. 1961, 32, 2057.
557. ALBON N. — J. Appl. Phys., 1962, 33, 2912.
558. ИГЛИЦЫН М. И., ЛЕВИНЗОН Д. И., ЧЕРНОПИССКИЙ В. У., — Заводск. лаб. 1964, 30, 197.
559. MUELLER A., WILHELM M. — Zs. f. Naturforsch., 1964, 19a, 254.
560. ИГЛИЦЫН М. И. и др. — Заводск. лаб., 1965, 31, 1092.
561. WILCOX W. R., FULLMER L. D. — J. Appl. Phys., 1965, 36, 2201.
562. Материалы первого совещания по получению полупроводниковых монокристаллов способом Степанова и перспективам их применения в приборостроении. Л., 1968.
563. GOLE G. S., WINEGARD W. C. — J. Inst. Metals, 1964, 93, 153.
564. MORIZANE K., WITT A. F., GATOS H. C. — J. Electrochem. Soc. 1966, 113, 51.
565. MORIZANE K., WITT A. F., GATOS H. C. — J. Electrochem. Soc. 1967, 114, 738.
566. WITT A. F., GATOS H. C. — J. Electrochem. Soc., 1966, 113, 808.
567. UTECH H. P., FLEMINGS M. C. — J. Appl. Phys., 1966, 37, 2021.

568. WITT A. F., GATOS H. C. — J. Electrochem. Soc., 1967, 114, 413.
569. БАРАНСКИЙ П. И., ГЛУШКОВ Е. А. — Изв. АН СССР, сер. Неорганические материалы, 1969, 5, 1008.
570. ШЕРШЕЛЬ В. А., ЛИТВИНОВА И. Ю., БЕССОНОВА Н. В — Изв. АН СССР, сер. Неорганические материалы, 1970, 6, 113.
571. FRANK H. — Czechoslov. Journ. Phys., 1956, 6, 433.
572. SPALEK W., DORENDORF H. — Zs. angem. Phys., 1970, 29, 344.
573. ТАУЦ Я. — Чехослов. физ. журн., 1955, 5, 528.
574. ТАУЦ Я. — Изв. АН СССР, сер. физич., 1956, 20, 1479.
575. VANDER PAUW L. J., POLDER D. — J. Electronics, 1956, 2, 239.
576. ТАУЦ Я., ЗАВЕТОВА М. — Чехослов. физ. журн., 1959, 9, 572.
577. BARANSKII P. I. Proc. Intern. Conf. on Semicond. Phys. Prague, 1960. Prague, 1961, p. 815.
578. TAUC J. — Czech J. Phys., 1955, 5, 178, 300.
579. ЛАШКАРЕВ В. Е., РОМАНОВ В. А. — Труды ИФ АН УССР, 1956, 7, 50.
580. TROUSIL Z. — Czech. J. Phys., 1956, 6, 96.
581. БАРАНСКИЙ П. И. — ЖТФ, 1958, 28, 225.
582. БАРАНСКИЙ П. И., КУРИЛО П. М. — ФТТ, 1960, 2, 458.
583. БАРАНСКИЙ П. И., КОНОПЛЯСОВА Н. С. — ЖТФ, 1958, 28, 1621.
584. БАРАНСКИЙ П. И. — ФТТ, 1960, 2, 445.
585. БАРАНСКИЙ П. И., КОМУХАЕВ Э. И. — ЖТФ, 1958, 28, 1896.
586. MAJEWSKI Z., SIKORSKI S., SWIDERSKI J. — Bull. de l'Académie Polonaise des Sciences, 1959, 7, 401.
587. БАРАНСКИЙ П. И. — ФТТ, 1960, 2, 463.
588. БАРАНСКИЙ П. И., ДЗЮБЕНКО Г. М., КОНОПЛЯСОВА Н. С. — ФТТ, 1961, 3, 876.
589. ДЕМИДЕНКО З. А., ТОЛПЫГО К. Б. — ФТТ, 1960, 2, 2753.
590. ПАТАКИ Г., ПЮШПЕКИ Ш. — ФТП, 1970, 4, 1177.
591. PÜSPÖKI S., PATAKI G. — Acta Phys. Acad. Scient. Hungaricae, 1971, 30, 99.
592. САМОЙЛОВИЧ А. Г. и др. — ФТТ, 1961, 3, 2054.
593. ЛЕВИНЗОН Д. И., ШЕРШЕНЬ В. А. Кремний и германий. М., «Металлургия», 1, 1969, с. 105.
594. КОБУС А., ТУШИНСКИЙ Я. Датчики Холла и магниторезисторы. М., «Энергия», 1971.

595. ТАММ И. Е. — Sow. Phys., 1932, 1, 733; ЖЭТФ, 1933, 3, 34.
596. SHOCKLEY W. — Phys. Rev., 1939, 56, 317.
597. KOUTECKY I. — J. Phys. Chem. Sol., 1960, 14, 207, 241.
598. KOUTECKY I., TOMAŠEK M. — Phys. Rev., 1960, 120, 1212.
599. KOUTECKY I., TOMAŠEK M.— Surf. Sci., 1965, 3, 331.
600. TOMAŠEK M. — Surf. Sci. 1964, 2, 8; 1966, 4, 471.
601. ПЕКА Г. П. Физика поверхности полупроводников. К., Изд-во КГУ, 1967.
602. ЛЯШЕНКО В. И. и др. Электронные явления на поверхности полупроводников. К., ИП АН УССР, 1968.
603. REISS H., FULLER C. S., MORIN F. J.— Bell. System. Techn. Journ., 1956, 35, 535.
604. MORIN F. J., REISS H. — Phys. Rev., 1957, 105, 384.
605. REISS H., FULLER C. S. — J. Phys. Chem. Solids, 1958, 4, 58.
606. MCCALDIN J. O., WITTRY D. B. — J. Appl. Phys. 1961, 32, 65.
607. KRÖGER F. The Chemistry of Imperfect Crystals. Amsterdam, 1964
608. HANNEY N., Solid-State Chemistry. 1967.
609. СТИЛЬБАНС Л. С. Физика полупроводников. М., «Сов. радио», 1967.
610. ГОРЕЛИК Г. С. Колебания и волны. М., — Л., Физматгиз, 1950.
611. КИТТЕЛЬ Ч. Введения в физику твердого тела. М., ФМЛ, 1963.
612. АНСЕЛЬМ А. И. Введение в теорию полупроводников. М.— Л., ГИФМЛ, 1962.
613. BRILLOUIN L. Wave propagation in periodic structure. N.— Y., 1946
614. ZIMAN J. M. Principles of the theory of solids. Cambridge, 1964.
615. BORN M., KARMAN T. — Phys. Zs. 1912, 13, 297.
616. САМОЙЛОВИЧ А. Г. Термодинамика и статистическая физика. М., 1953.
617. SHOCKLEY W. Electrons and Holes in Semiconductors. New York, 1950.
618. WICK G. C. — Phys. Zs., 1937, 38, 403, 689.
619. SEEGER R., TELLER E. — Phys. Rev., 1942, 62, 37.
620. WEINSTOCK R. — Phys. Rev., 1944, 65, 1.
621. AKHIEZER A., POMERANCHUK I. — J. Phys. (USSR), 1947, 11. 167.
622. PLACZEK G., VAN HOVE L. — Phys. Rev., 1954, 93, 1207.

623. BROCKHOUSE B. N., STEWART A. T. — Phys. Rev., 1955, 100, 756.
624. CARTER R. C., HUGHES D. J., PALEVSKY H. — Phys. Rev., 1956, 104, 271.
625. CARTER R. G., PALEVSKY H., HUGHES D. J. — Phys. Rev., 1957, 106, 1168.
626. BROCKHOUSE B. N., STEWART A. T. — Revs. Modern. Phys., 1958, 30, 236.
627. BROCKHOUSE B. N. — Phys. Rev., 1957, 106, 859.
628. BROCKHOUSE B. N., IYENGAR P. K. — Phys. Rev., 1958, 111, 747.
629. HSIEH Y. — C. — J. Chem. Phys., 1954, 22, 306.
630. BROCKHOUSE B. N., IYENGAR P. K. — Phys. Rev., 1957, 108, 894.
631. MAC FARLANE et. al. — Phys. Rev., 1957, 108, 1377.
632. COCHRAN W. — Phys. Rev. Lett., 1959, 2, 495; Proc. Roy. Soc. 1959, A253, 260.
633. CHOSE A. et al. — Phys. Rev., 1959, 113, 49.
634. BROCKHOUSE B. N. — Phys. Rev. Lett., 1959, 2, 256.
635. LAX B. — Phys. Rev. Lett., 1958, 1, 131, 133.
636. COLE H., KIŇEKE E. — Phys. Rev. Lett., 1958, 1, 360.
637. HERMAN F. — J. Phys. Chem. Sol., 1959, 8, 405.
638. ТОЛПЫГО К. Б. — ФТТ, 1961, 3, 943.
639. ДЕМИДЕНКО З. А., КУЧЕР Т. И., ТОЛПЫГО К. Б. — ФТТ, 1961, 3, 2482.
640. МАШКЕВИЧ В. С., ТОЛПЫГО К. Б. — ЖЭТФ, 1957, 32, 520.
641. МАШКЕВИЧ В. С., ТОЛПЫГО К. Б. — ДАН СССР, 1956, 111, 375.
642. МАШКЕВИЧ В. С. — ЖЭТФ, 1957, 32, 866; 1959, 36, 108.
643. МАШКЕВИЧ В. С. — ЖЭТФ, 1959, 36, 1736.
644. ДЕМИДЕНКО З. А., КУЧЕР Т. И., ТОЛПЫГО К. Б. — ФТТ, 1962, 4, 104.
645. ДЕМИДЕНКО З. А., ТОЛПЫГО К. Б. — ФТТ, 1964, 6, 3321.
646. ДЕМИДЕНКО З. А., ТОЛПЫГО К. Б. — ФТТ, 1964, 6, 3251.
647. ТОЛПЫГО К. Б. — ФТТ, 1962, 4, 1765.
648. КУЧЕР Т. И. — ФТТ, 1962, 4, 992.
649. КУЧЕР Т. И. — ФТТ, 1962, 4, 2385.
650. MAGNUS A., HOLDER A. — Ann. Phys., 1926, 80, 808.
651. DE SORBO W. — J. Chem. Phys., 1953, 21, 876.
652. DESNOYER J. E., MORRISON J. A. — Phil. Mag., 1958, 3, 42.
653. FLUBACHER P., LEADBETTER A., MORRISON J. — Phil. Mag., 1959, 4, 273.

654. HILL R. W., PARCINSON D. H. — Phil. Mag., 1952, 43, 309.
655. YARNELL J. L., WARREN J. L., WENZEL R. G. — Phys. Rev. Lett. 1964, 13, 13.
656. КУЧЕР Т. И., НЕЧИПОРУК В. В. — ФТТ, 1966, 8, 317.
657. WARREN J. L., WENZEL R. G., YARNELL J. L. Inelastic Scattering of Neutrons. I. Intern. Atom. Energy Agency. Vienna, 1965, p. 361.
658. КУЧЕР Т. И. — ФТП, 1968, 2, 117.
659. VASILEFF H. D. — Phys. Rev., 1957, 105, 441.
660. КОГАН Л. С., ТОЛПЫГО К. Б. — УФЖ, 1971, 16, 1.
661. EINSTEIN A. — Ann. der Phys., 1907, 22, 180.
662. EINSTEIN A. — Ann. der Phys., 1911, 34, 170.
663. BORN M., KARMAN T., Physik Zs., 1912, 13, 297.
664. DEBYE P. — Ann. der Phys., 1912, 39, 789.
665. УИТТЕКЕР Э., ВАТСОН Д. Современный анализ. М., Физматгиз, 1961.
666. KELLERMAN E. W. — Phill. Trans. Roy. Soc., 1940, 238, 513; Proc. Roy. Soc. 1941, A178, 17.
667. JOHNSON F. A., LOCK J. M. — Proc. Roy. Soc., 1958, 72, 914.
668. BLACKMAN M. — Rep. Prog. phys., 1941, 8, 11.
669. PARKINSON D. H., SIMON F. E., SPEDDING F. H. — Proc. Phys. Soc., 1951, A207, 137.
670. HILL R. W., PARKINSON D. H. — Phill. Mag., 1952, 43, 309.
671. KEESOM P. H., PEARLMAN N. — Phys. Rev., 1952, 85, 730.
672. GREJNER E. S. — J. Metals, 1952, 4, 1044.
673. FINE M. E. — J. Chem. Phys., 1953, 21, 1427.
674. KEESOM P. H., PEARLMAN N. — Phys. Rev., 1953, 91, 1347.
675. ESTERMANN J., WEERTMAN J. R. — J. Chem. Phys., 1952, 20, 972.
676. KEESOM P. H., SEIDEL G. — Phys. Rev. Lett., 1959, 2, 17.
677. KEESOM P. H., SEIDEL G. — Phys. Rev., 1959, 113, 33.
678. MARCUS P. M., KENNEDY A. J. — Phys. Rev. Lett., 1959, 2, 322.
679. MARCUS P. M., KENNEDY A. J. — Phys. Rev., 1959, 114, 459.
680. BRYANT C. A., KEESOM P. H. — Phys. Rev. Lett., 1961, 7, A4.
681. BRYANT C. A., KEESOM P. H. — Phys. Rev., 1961, 124, 698.
682. SOMMELET P., ORR R. L. — J. Chem. Engng. Data, 1966, 11, 64.

683. LEADBETTER A. J., SETTATREE G. R. — J. Phys. 1969, C2, 1105.
684. ШТЕЕНБЕК М., БАРАНСКИЙ П. И. — ЖТФ, 1957, 27, 233.
685. BROCKHOUSE B. N., IYENGAR P. K. — Bull. Am. Phys. Soc., 1958, 3, 192.
686. BUCKINGHAM M. J., FAIRBANK W. M. Progress in Low — Temperature Physics. ed. by C. J. Gorter, vol 3, Amst, 1961.
687. ВАСИЛЬЕВ Л. В. и др. — ФТТ, 1971, 13, 450.
688. BARRON T. H. K. — Phil. Mag., 1955, 46, 720; Ann. Phys. 1957, 1, 77.
689. GARLAND C. W., PARK K. C. — J. Appl. Phys. 1962, 33, 759.
690. НОВИКОВА С. И. — ФТТ, 1960, 2, 43.
691. MC CAMMON R. D., WHITE G. K. — Phys. Rev. Lett., 1963, 10, 234.
692. СЯО НАНЬ, ЛЮ И-ХУАНЬ. — Acta Phys. Sinica, 1964, 20, 699.
693. CARR R. H., MC CAMMON R. D., WHITE G. K. — Phil. Mag., 1965, 12, 157.
694. SHAW NAN, LIN YI-HUAN. — Scientica Sinica, 1965, 14, 1582.
695. DOLLING G., COWLEY R. A. — Proc. Phys. Soc., 1966, 88, 463.
696. SPARKS P. W., SWENSON C. A. — Phys. Rev., 1967, 163, 779.
697. ПОРОХ О. В. — Уч. зап. Астраханск. Гос. пед. и-та, 1969, 19, 79.
698. HOLDER J., GRANATO A. V. — J. Appl. Phys., 1970, 41, 5152.
699. BIJL D., PULLAN H. — Physica, 1955, 21, 253.
700. BLACKMAN M. — Proc. Roy. Soc. (L), 1934, A148, 365.
701. SHEARD F. W. — Phil. Mag., 1958, 3, 1381.
702. DANIELS W. B. — Phys. Rev. Lett., 1962, 8, 3.
703. ИВЕРОНОВА В. И. — ФТТ, 1966, 8, 3459.
704. УМАНСКИЙ Я. С., ПРИЛЕПСКИЙ В. И. — ФТТ, 1965, 7, 2958.
705. BATTERMAN B. W., CHIPMAN D. R. — Phys. Rev., 1962, 127, 690.
706. PIESBERGEN U. Physics of III — V Compounds. Ed. by R. K. Willardson and A. C. Beer. Acad. Press Inc. N. — Y. Vol. 2, 1966, p. 49.
707. GERLICH D. — J. Appl. Phys., 1964, 35, 3062.
708. SLUTSKY L. J., GARLAND C. W. — Phys. Rev., 1959, 113, 167.

709. MCSKIMMIN H., ANDREATCH P. — J. Appl. Phys., 1964, 35, 2161.
710. MCSKIMMIN H., ANDREATCH P. — J. Appl. Phys., 1963, 34, 651.
711. EINSPRUCH N. G., MANNING R. J. — J. Acoust. Soc. Am. 1963, 35, 215.
712. FRITZSCHE H. Physics of Solids at High Pressure. Ed. by C. T. Tomizuka and R. M. Emrick. Acad. Press. Inc. N. — Y. 1965, p. 184.
713. ОСКОТСКИЙ В. С. — ФТТ, 1964, 6, 1294.
714. KEYES R. W. — JBM J. Res. and Develop., 1961, 5, 266.
715. БИР Г. Л., ТУРСУНОВ А. — ФТТ, 1962, 4, 2625.
716. АБЛОВА М. С., РЕГЕЛЬ А. Р. — ФТТ, 1962, 4, 1053.
717. КОНТОРОВА Т. А. — ФТТ, 1962, 4, 3328.
718. ЖДАНОВА В. В. — ФТТ, 1963, 5, 3341.
719. ЖДАНОВА В. В., КОНТОРОВА Т. А. — ФТТ, 1965, 7, 3331.
720. ЖДАНОВА В. В., КОНТОРОВА Т. А. — ФТТ, 1965, 7, 1584.
721. ЛАНДАУ Л. Д., ЛИФШИЦ Е. М. Механика сплошных сред. М., ГИТТЛ, 1953, стр. 648.
722. ГАРБЕР Р. И., ГИНДИН И. А., — ФТТ, 1961, 3, 176.
723. DEBYE P. Vortrage über die Kinetische Theorie der Materie und der Elektrizität. Berlin, 1914.
724. EUCKEN A. — Zs. f. Phys. 1911, 12, 1005.
725. PEIERLS R. — Ann. der Phys. 1929, 3, 1055; Ann. Inst. Poincaré, 1935, 5, 177.
726. CASIMIR H. B. G. — Physica, 1938, 5, 495.
727. MIELCZAREK V., FREDERIKSE H. P. — Phys. Rev., 1959, 115, 888.
728. SLACK G. A. — Phys. Rev. 1957, 105, 832.
729. GEBALLE T. H., HULL G. W. — Phys. Rev., 1958, 110, 773.
730. KLEMENS P. G. Encyclopedia of Physics. vol. 14, S. Flugge, Ed. Springer — Verlag, Berlin, 1956.
731. SLACK G., GLASSBRENNER C. — Phys. Rev. 1960, 120, 782.
732. LEIBFRIED G., SCHLOEMAN E. — Nachr. Ak. Wiss. Gottingen, 1954, 71, 71.
733. DUGDALE J., MACDONALD O. — Phys. Rev., 1055, 98, 1751.
734. JOFFE A. F. — Canad. J. Phys., 1956, 34, 1342.
735. KLEMENS P. Solid St. Phys. Vol. 7, N. — Y., 1958.
736. JOFFE A. F., MOYZES B. J., STILBANS L. S. Proc. Intern. Conf. on Semicond. Phys. Prague, 1960, Prague, 1961, p. 619.

737. MC CALLUM G., ENGELSTAFF P. — Nature, 1958, 181, 643.
738. ИОФФЕ А. В., ИОФФЕ А. Ф. — ДАН СССР, 1954, 97, 757.
739. KEYES R. W. — Phys. Rev., 1959, 115, 564.
740. TAVERNIER J. Proc. Intern. Conf. on Semicond. Phys. Prague 1960. Prague, 1961, p. 638.
741. ЖУЗЕ В. П. — ДАН СССР, 1954, 99, 711.
742. ЖУЗЕ В. П., КОНТОРОВА Т. А. — ЖТФ, 1958, 28, 1727.
743. КОНТОРОВА Т. А. В сб.: Некоторые проблемы прочности твердого тела. Изд-во АН СССР, 1959.
744. ФИСТУЛЬ В. И. Сильно легированные полупроводники М., « Наука », 1967.
745. CARRUTHERS J. et. al. — Proc. Roy. Soc., 1957, 238, 502.
746. KLEMENS P. G. — Proc. Roy. Soc., 1951, 208, 108.
747. BERMAN R. — Proc. Roy. Soc., 1951, 208, 90.
748. SLACK G. A. — Phys. Rev., 1957, 105, 829.
749. ДЕВЯТКОВА Е. Д., СМИРНОВ И. А. — ФТТ, 1960, 2, 561.
750. АЛИЕВ М. И., ФИСТУЛЬ В. И., АРАСЛЫ Д. Г. — ФТТ, 1964, 6, 3700.
751. АЛИЕВ М. И., АРАСЛЫ Д. Г., ФИСТУЛЬ В. И. — Изв. АН АзССР, 1965, 5, 103.
752. FULLER C., Dans Semiconductors. Ed. by N. Hannay. New York, 1959.
753. ABELES B. — J. Phys. Chem. Sol., 1959, 8, 340.
754. MCCARTHY A., BALLARD S. S. — Phys. Rev., 1955, 99, 1104.
755. GRIECO A., MONTGOMERY H. G. — Phys. Rev., 1952, 86, 570.
756. WHITE G. K., WOODS S. B. — Phys. Rev., 1956, 103, 569.
757. ROSENBERG H. M. — Proc. Phys. Soc., 1954, 67, A837.
758. POMERANCHUK J. — J. Phys. (USSR), 1942, 6, 237.
759. KLEMENS P. G. — Proc. Phys. Soc. (L), 1955, A68, 113.
760. KLEMENS P. G. — J. Phys. Chem. Solids, 1959, 8, 345
761. ИОФФЕ А. В., ИОФФЕ А. Ф. — ДАН СССР, 1954, XCVII, 821.
762. ИОФФЕ А. Ф. Полупроводниковые термоэлементы. Изд-во АН СССР, 1960.
763. ИОФФЕ А. В. — ФТТ, 1963, 5, 3336.
764. ДАВЫДОВ Б. И., ШМУШКЕВИЧ И. М. — УФН, 1940, 24, 21.
765. PRICE P. J. — Phys. Rev., 1954, 95, 596.
766. GENZEL L. — Zs. f. Phys., 1953, 135, 177.
767. CHARVAT F. R., KINGERY M. C. — J. Am. Ceram. Soc., 1957, 40, 306.

768. COFF J. F., PEARLMAN V. — Bull. Am. Phys. Soc. (Ser II), 1960, 5, 407.
769. KEYES R. W. — Phys. Rev., 1961, 122, 1171.
770. GRIFFIN A., CARRUTHERS P. — Phys. Rev., 1963, 131, 1976.
771. HOLLAND M. G., NEURINGER L. J., Proc. Intern. Conf. Phys. Semicond. Exeter., London, 1962, p. 474.
772. VON GUTFELD R. J., NETHERCOT A. H. — Phys. Rev. Lett., 1964, 12, 641.
773. ПОМЕРАНЦ М., ФОН ГУТФЕЛЬД Р. ДЖ. В. Тр. IX Международной конф. по физике полупроводников. Л. « Наука », 1969, 2, с. 732.
774. АБДУЛЛАЕВ Г. Б., АЛИЕВ Г. М., ЧЕТВЕРИКОВ Н.И. — ЖТФ, 1958, 28, 2368.
775. ДЕВЯТКОВА Е. Д., СМИРНОВ И. А. — ЖТФ, 1957, 27, 1944.
776. ДЕВЯТКОВА Е. Д., СМИРНОВ И. А. — ФТТ, 1962, 4, 1669.
777. ERDMAN J. — Zs. f. Naturforsch, 1958, 13a, 650.
778. GOFF J. F., Pearlman N. Proc. of the VIIth Intern. Conf. on Low Temperature Phys. 1960. University of Toronto Press, Toronto, 1961, p. 284.
779. KEYES W. R. — Bull. Phys. Rev., 1960, 5, 264.
780. CARRUTHERS J.A., COCHRAN J. F., MENDELSOHN K. — Cryogenics, 1962, 2, N 3.
781. VOOK F. L. — Phys. Rev., 1965, 138, A1234.
782. FREDERIKSE H. — Phys. Rev., 1953, 92, 248.
783. WHITE C. K., WOODS S. B. — Canad J. Phys., 1955, 33, 58.
784. PANKOVE J. I. — Rev. Sci. Instrum., 1959, 30, 495.
785. KETTEL F. — J. Phys. Chem. Solids, 1959, 10, 52.
786. SLACK G. A., Glassbrenner C. — Phys. Rev. Lett., 1960, 5, 176.
787. STUCKES A. D. — Brit. J. Appl. Phys., 1961, 12, 675
788. PRICE P. J. — Phil. Mag., 1955, 46, 1192.
789. БЛЮМ А. И., МОРКОВСКИЙ Н. П., РЕГЕЛЬ А. Р. — Изв. АН СССР, сер. физич. 1952, 16, 139.
790. КОРОЛЮК С. Л. — ФТТ, 1962, 4, 790.
791. HERRING C. — J. Phys. Chem. Solids, 1959, 8, 543.
792. KRUMHAUSL J. A. — J. Phys. Chem. Solids, 1959, 8, 343.
793. ГЛАЗОВ В. М., АЙВАЗОВ А. А., ПАВЛОВ В. Г. — ФТП, 1971, 5, 213.
794. КРЕСТОВНИКОВ А. Н., ПАВЛОВ В. Г., ГЛАЗОВ В. М.— Заводск. лаб., 1968, 34, 191.
795. ГЛАЗОВ В. М. и др. Методы исследования термоэлектрических свойств полупроводников. М., Атомиздат, 1969.

796. ПОМЕРАНЧУК И. А. — ЖЭТФ, 1941, 11, 2.
797. BRIDGMAN P. W. The Phys. of High Pressure. London, 1944.
798. MISSENARD A. Conductivité thermique des solides, liquides gaz et de leurs mélanges. Paris, 1965.
799. РЕГЕЛЬ А. Р. — В кн.: Строение и физические свойства вещества в жидком состоянии. К., Изд-во КГУ, 1954.
800. РЕГЕЛЬ А. Р. — В кн.: Вопросы теории и исследования полупроводников и процессов полупроводниковой металлургии, Изд-во АН СССР, М., 1955.
801. РЕГЕЛЬ А. Р., ГЛАЗОВ В. М. — Вестн. АН СССР, 1967, 7, 75.
802. ГЛАЗОВ В. М., ЧИЖЕВСКАЯ С. Н., ГЛАГОЛЕВА Н. Н. Жидкие полупроводники. М., « Наука », 1967.
803. STUCKES A. D. — Phil. Mag., 1960, 5, 84.
804. GLASSBRENNER C., SLACK G. A. — Phys. Rev., 1964, 134, A1058.
805. PRICE P. J. — Phys. Rev., 1956, 104, 1223.
806. FRITZSCHE H. — Phys. Rev., 1959, 115, 336.
807. WEINREICH G. et al. — Phys. Rev. Lett., 1959, 2, 96.
808. WILSON D. K., FEHER G. — Bull. Am. Phys. Soc., 1960, 5, 60.
809. KEYES R. W., PRICE P. J. — Phys. Rev. Lett., 1960, 5, 473.
810. KEYES R. W., SLADEK R. J. — Phys. Rev., 1962, 125, 478.
811. СМИРНОВ И. А., МОЙЖЕС Б. Я. — ФТТ, 1963, 5, 1958.
812. ИОФФЕ А. Ф. и др. — ДАН СССР, 1956, 106, 981.
813. ИОФФЕ А. В., ИОФФЕ А. Ф., — ФТТ, 1960, 2, 781.
814. ИОФФЕ А. В., ИОФФЕ А. Ф. — Изв. АН СССР, сер. физич., 1956, 20, 1, 65.
815. TOXEN A. M. — Phys. Rev., 1961, 122, 450.
816. ABELES B. et al. — Phys. Rev., 1962, 125, 44.
817. ЕРОФЕЕВ Р.С., ИОРДАНИШВИЛИ Е.К., ПЕТРОВ А.В. — ФТТ, 1965, 7, 3054.
818. KWOK P. G. — Phys. Rev., 1966, 149, 666.
819. KUMAR A. et al. — Phys. Rev., 1970, 2B, 4903.
820. CEZAIRLIYAN A., NALBANTYAN M. — Phys. Stat. Sol. (a), 1971, 4, 555.
821. КАРСЛОУ Г. Теория теплопроводности. М. — Л., 1947.
822. АЛИЕВ М. И. Теплопроводность полупроводников. Баку, Изд-во АН Азерб. ССР, 1963.
823. DRABLE J., GOLDSMID H. Thermal Conduction in Semiconductors. Oxford, 1961.
824. BARRER R. Diffusion in and through Solids. Cambridge, 1941.

825. LETAW H., SLIFKIN L. M., PORTNOY W. — Phys. Rev., 1954, 93, 892.
826. PORTNOY W., LETOW H., SLIFKIN L. — Phys. Rev., 1955, 98, 1536.
827. MAYBURG S. — Phys. Rev., 1955, 98, 1134.
828. LETAW H., PORTNOY W., SLIFKIN L. — Phys. Rev., 1956, 102, 636.
829. VALENTA M. W., RAMASASTRI C. — Phys. Rev., 1957, 106, 73.
830. PENNING P. — Phys. Rev., 1958, 110, 586.
831. WIDMER H., GUNTHER-MOHR G. — Helv. Phys. Acta, 1961, 34, 635.
832. SEEGER A., CHIK K. P. — Phys. Stat. Sol., 1968, 29, 455.
833. WATKINS E. D. — J. Phys. Soc. Japan, 1963, 18, (suppl II) 22.
834. MAC KAY J. W. et. al. Rad. Effects in Semicond. (Proc. Santa Fe Conf. 1967). N. — Y., 1968.
835. ВИТОВСКИЙ Н. А., МАШОВЕЦ Т. В., ХАНСЕВАРОВ Р. Ю. — В сб. Радиоционная физика неметаллических кристаллов. Минск, « Наука », 1969.
836. КИВ А. Е., УМАРОВА Ф. Т. — ФТП, 1970, 4, 571.
837. FULLER C. S., SEVERIENS J. S. — Phys. Rev., 1954, 96, 21.
838. FRANK F. C., TURNBULL D. — Phys. Rev., 1956, 104, 617.
839. САМОХВАЛОВ Н. М., КОЖЕКИНА А. А., ГЛУХАРЕВА Н. А. — В сб.: Диффузия в полупроводниках. Л., 1967, с. 162.
840. РЫТОВА Н. С., ФИСТУЛЬ В. И., ГРИНШТЕЙН П. М., — ФТП, 1971, 5, 2023.
841. БУГАЙ А. А., КОСЕНКО В. Е., МИСЕЛЮК Е. Г. — ЖТФ, 1957, 27, 167.
842. КОСЕНКО В. Е. — ФТТ, 1962, 4, 59.
843. RÖSENBERG W. — Zs. f. Naturforsch. 1955, 10a, 285.
844. КОСЕНКО В. Е. — Изв. АН СССР, сер. физич., 1956, 20, 1526.
845. КОСЕНКО В. Е. — ФТТ, 1961, 3, 2102.
846. ПАВЛОВ В. П., УСКОВ В. А. — ФТТ, 1966, 8, 2977.
847. BATIFOL E., DURAFFOURG G. — J. Phys. Radium, 1960, 21, 207A.
848. DUNLAP W., BROWN D. — Phys. Rev., 1952, 86, 417.
849. BROWN D. E., DUNLAP W. C. — Phys. Rev., 1952, 86, 616.
850. MILLER R. C., SMITS F. M. — Phys. Rev., 1957, 107, 65.

851. БУГАЙ А. А., КОСЕНКО В. Е., МИСЕЛЮК Е. Г. — ЖТФ, 1967, 27, 210.
852. ИГНАТКОВ В. Д., КОСЕНКО В. Е. — ФТТ, 1962, 4, 1627.
853. ХЕ ЮЙ-ЛЯН. — Наньцзин дасюэ сюэбао. 1959. 3, 53.
854. ТАГИРОВ В. И., КУЛИЕВ А. А. — ФТТ, 1962, 4, 272.
855. ГУСЕВ И. А., МОКАНОВ Л. Н., МУРИН А. Н. — ФТТ 1964, 6, 1256.
856. КОСЕНКО В. Е. — ФТТ, 1959, 1, 1622.
857. WERT C., ZENER C. — Phys. Rev., 1949, 76, 1169.
858. ZENER C. — J. Appl. Phys., 1951, 22, 372.
859. SWALIN R. A. — J. Appl. Phys., 1958, 29, 670.
860. FRIDEL J. — Phil. Mag., 1955, 46, 514.
861. LANGMUIR J., DUSHMAN S. — Phys. Rev., 1922, 20, 113.
862. SEVERIENS J. C., FULLER C. S. — Phys. Rev., 1954, 94, 750.
863. АЛЕКСЕЕВА В. Г., ЗОБИНА Т. Н., КАРПОВА И. В. — ЖТФ, 1957, 27, 215.
864. ПОТЕМКИН А. Я., ПОТАПОВ В. И., ПЕТРОВ Д. А. — ДАН СССР, 1959, 127, 6, 1256.
865. ИБРАГИМОВ Н. И., ШАХТАХТИНСКАЯ М. Г., КУЛИЕВ А. А. — ФТТ, 1963, 5, 862.
866. ФИКС В. Б. — ФТТ, 1959, 1, 1321.
867. МИЛЛЕР Ю. Г. — ФТТ, 1961, 3, 2383.
868. МИЛЛЕР Ю. Г., ГУРОВ К. П. — ФТТ, 1961, 3, 2870.
869. ZAROMB S. — IBM J of Res. and Develop., 1957, 1, 57.
870. БОЛТАКС Б. И., ГРАБЧАК В. П., ДЖАФАРОВ Г. Д. — ФТТ, 1964, 6, 3181.
871. АКИМЧЕНКО И. П., МИЛЕВСКИЙ Л. С. — ФТТ, 2, 2109.
872. БОЛТАКС Б. И., ДЖАФАРОВ Т. Д. — ФТТ, 1963, 5, 2818.
873. NIEDERMEYER A. R. — Phys. Stat. Sol., 1964, 6, 741.
874. ВАСЬКИН В. В. и др. — ФТТ, 1966, 8, 3467.
875. SHAW D., WELLS A. — Brit. J. Appl. Phys., 1966, 17, 999.
876. УСКОВ В. А., ПАВЛОВ П. В. — В кн.: Диффузия в полупроводниках, 1967, с., 24.
877. ВАСЬКИН В. В., УСКОВ В. А., ШИРОБОКОВ М. Я., — ФТТ, 1965, 7, 3356.
878. ВАСЬКИН В. В. — ФТП, 1968, 2, 102.
879. ШУТОВ Ю. Н., УСКОВ В. А. — ФТТ, 1970, 12, 3007.
880. КОСТЮКОВ Н. С. — ФТТ, 1961, 3, 2953.
881. YONDELIS W. V., COLTON D. R., CAHOON J. — Canad. J. Phys., 1964, 42, 2217.
882. YONDELIS W. V., CAHOON J. R. — Canad. J. Phys., 1970, 48, 805.

883. БОЛТАКС Б. И., ПРОХОРОВ В. М., НОВОЖИЛОВА Л. И. — ЖТФ, 1958, 28, 990.
884. CHIK R. P. — Radiat. Eff., 1970, 4, 33.
885. TWEET A., GALLAGHER C. — Phys. Rev., 1956, 103, 828.
886. FULLER C. S., DITZENBERGER J. A. — J. Appl. Phys., 1957, 28, 40.
887. KARSTENSEN F. — J. Electron and Control., 1957, 3, 305.
888. ПАНТЕЛЕЕВ В. А. — ФТТ, 1965, 7, 922.
889. WIDMER H. — Bull. Am. Phys. Soc., 1961, 6, 164.
890. WIDMER H. — Phys. Rev., 1962, 125, 30.
891. HULME-ROTHERY W. Atomic Theory for Students of Metallurgy. Institute of Metals, London, 1947, p. 108.
892. PAULING L. The Nature of the Chemical Bond. Cornell Univ. Press, Ithaca, N. — Y., 1940, p. 346.
893. REISS H. — J. Chem. Phys., 1953, 21, 1209.
894. REISS H. — J. Metals, 1956, 8, 276.
895. ИГНАТКОВ В. Д., КОСЕНКО В. Е. — ФТТ, 1959, 11, 47.
896. РОДО М. Полупроводниковые материалы. М., « Металлургия », 1971.
897. ПОТЕМКИН А. Я., ПОТАПОВ В. И. — ФТТ, 1960, 2, 1846.
898. Jillson D. C., SHECKLER A. C. — Phys. Rev., 1955, 98, 229.
899. THENERER H. C. — Trans. AIMME, 1956, 206, 1316.
900. CARLSON R. O. — Phys. Rev., 1956, 104, 937.
901. JAMES J. A., RICHARDS D. H. — J. Electron and Control. 1957, 3, 500.
902. PELL E. M. — J. Phys. Chem. Sol. 1957, 3, 77.
903. PELL E. M. — J. Phys. Chem. Sol., 1957, 3, 74.
904. TRUMBORE F., PORBANSKY E., TARTAGLIA A. — J. Phys. Chem. Sol., 1959, 11, 239.
905. CARLSON R. O., HALL R. N., PELL E. M. — J. Phys. Chem. Sol. 1959, 8, 81.
906. KOLB E. D., TANCUBAUM M. — J. Electrochem. Soc., 1959, 107, 597.
907. JOHNSON E., CHRIAN S. — Phys. Rev., 1954, 95, 560.
908. FISHER J. C. — J. Appl. Phys., 1951, 22, 74.
909. WIPPLE R. T. P. — Phil. Mag., 1954, 45, 1225.
910. БОРИСОВ В. Т., ЛЮБОВ Б. Я. — ФММ, 1955, 1, 298.
911. ГЕГУЗИН Я. Е., КОВАЛЕВ Г. Н., РАТНЕР А. М. — ФММ, 1960, 10, 47.
912. LEVINE H. S., MACCALLUM C. J. — J. Appl. Phys., 1960, 31, 595.
913. КОСЕНКО В. Е., ХОМЕНКО Л. А. — ФТТ, 1961, 3, 2967.

914. WOOD V. E., AUSTIN A. E., MILFORD F. J. — J. Appl. Phys., 1962, 33, 3574.
915. LECLAIRE A. D. — Brit. J. Appl. Phys., 1963, 14, 351.
916. ПАВЛОВ П. В., ПАНТЕЛЕЕВ В. А. — ФТТ, 1963, 5, 1454.
917. ПАВЛОВ П. В., ПАНТЕЛЕЕВ В. А. — ФТТ, 1964, 6, 1231.
918. ПАВЛОВ П. В., ПАНТЕЛЕЕВ В. А. — ФТТ, 1965, 7, 2209.
919. ПАВЛОВ П. В., СТРЕХОВ В. А. — ФТТ, 1960, 8, 3043.
920. БОЛТАКС Б. И., КУЛИКОВ Г. С. — ФТТ, 1964, 6, 1925.
921. СНЕДДОН И. Н., БЕРРИ Д. С., Классическая теория упругости. М., Физматгиз. 1961.
922. НОВОЖИЛОВ В. В. Теория упругости. Л., 1958.
923. КИРЕЕВ П. С. Физика полупроводников. М., « Высшая школа ». 1969.
924. MASON W. P., THURSTON R. N. — J. Acoust. Soc. Am., 1957, 29, 1096.
925. SMITH C. S. — Solid State Phys., 1958, 6, 175.
926. KEYES R. W. — Solid State Phys., 1960, 11, 149.
927. KOENIG S. N. Proc. Intern. School of Phisics « Enrico Fermi », Acad. Press., N. — Y. and L., 1963, p. 515.
928. БИР Г. Л. и др. — ФТТ, 1965, 7, 2978.
929. MADELUNG O. Physics of III — V Compounds. New York, 1964.
930. TAYLOR J. H. — Phys. Rev., 1950, 80, 919.
931. SHOCKLEY W., BARDEEN J. — Phys. Rev., 1950, 77, 407; 407, 80, 72.
932. JOHNSON V. A., FAN H. — Phys. Rev., 1950, 79, 899.
933. FAN H. — Phys. Rev., 1950, 78, 808.
934. PAUL W., BROOKS H. — Phys. Rev., 1954, 94, 1128.
935. WARSCHAUER D. M., PAUL W., BROOKS H. — Phys. Rev., 1955, 98, 1193.
936. PAUL W. — Phys. Rev., 1953, 90, 336.
937. SPITZER W., BENNETT C. O., FAN H. J. — Phys. Rev., 1955, 98, 228.
938. LANDWEHR G. — ZS. f. Naturforsch., 1959, 14a, 520.
939. ДЖАЙЯРМАН А., КОСИЦКИЙ Б., Тр. IX Международной конф. по физике полупроводников, I. « Наука », Л., 1969, с. 51.
940. CARDONA M., PAUL W. — J. Phys. Chem. Solids, 1960, 17, 138.
941. PAUL W., WARSCHAUER D. M. — J. Phys. Chem. Solids, 1958, 5, 89.
942. HERMANN F. — Phys. Rev., 1955, 95, 847.

943. BROOKS H. Advances in Electronics and Electron Physics. Vol. VII, L. Marton, Ed., N. — Y., Acad. Press, 1955.
944. ZWERDLING S., LAX B. — Phys. Rev., 1957, 106, 51.
945. BROOKS H., PAUL W. — Bull. Am. Phys. Soc., 1956, 1, 48.
946. PAUL W. — J. Appl. Phys., 1961, 32, 2082.
947. ARIZUMI T., YOSHIDA A., OOZONE T. — Japan. J. Appl. Phys., 1967, 6, 589.
948. ARIZUMI T., YOSHIDA A., SAWAKI N. — Japan. J. Appl. Phys., 1969, 8, 700.
949. NATHAN M. I. Thesis, Harvard University, 1958.
950. CARDONA M., PAUL M., BROOKS H. — J. Phys. Chem. Solids, 1959, 8, 204.
951. KOPPELMAN J., LANDWEHR G. — Zs. f. Angew. Phys., 1959, 11, 164.
952. BRIDGMAN P. W. — Proc. Amer. Acad. Arts. Sci., 1949, 77, 208.
953. BRIDGMAN P. W.— Proc. Amer. Acad. Arts. Sci., 1952, 81, 165.
954. SMITH A. C. Thesis. Harvard University, 1958.
955. VAN ROOSBROECK W. — Phys. Rev., 1951, 91, 282.
956. FIGELSKI T., WIECKOWSKA Z. — Phys. Stat. Sol., 1962, 2, K99.
957. SLYKHAUSE T., DRICKAMER H. — J. Phys. Chem. Solids, 1958, 7, 210.
958. HOWARD W. E. Thesis. Harvard University, 1961.
959. BENEDEK G., PAUL W., BROOKS H. — Phys. Rev., 1955, 100, 1129.
960. MEYER H. J. G. — J. Phys. Chem. Solids, 1959, 8, 264.
961. ROSENBERG R., LAX M. — Phys. Rev., 1958, 112, 843.
962. KAHN A. H. — Phys. Rev., 1955, 97, 1647.
963. KANE E. O. — J. Phys. Chem. Solids, 1956, 1, 82.
964. LAX B., ZWERDLING S. Progress in Semiconductors. Vol. 5, New York and London, 1960, p. 221.
965. LAX M., BURSTEIN E. — Phys. Rev., 1955. 97, 39.
966. FAN H. Y., SHEPHERD M. L., Spitzer W. Photoconductivity Conference. New York, 1956, p. 184.
967. CARDONA M., PAUL W., BROOKS H. — Helv. Phys. acta, 1960, 33, 329.
968. KOENIG S. H. et al. — Phys. Rev., 1960, 118, 1217.
969. MELZ P. J., MC GRODDY J. G. — Appl. Phys. Letters, 1968, 12, 321.
970. PAUL W., BENEDEK G., BROOKS H. — Phys. Rev., 1954, 94, 1415.
971. BENEDEK G., PAUL W., BROOKS H. — Phys. Rev., 1955, 98, 1193.

972. LONG N. — Phys. Rev., 1956, 101, 1256.
973. HALL H., BARDEEN J., PEARSON G.— Phys. Rev., 1951 84, 129.
974. BRIDGMAN P. W. — Proc. Am. Acad. Sci., 1952, 81, 221.
975. HALL H. H. — Phys. Rev., 1951, 83, 879.
976. MC AFEE K., SHOCKLEY W., SPARKS M. — Phys. Rev., 1952, 85, 730.
977. MILLER S. L., NATHAN M. I., SMITH A. C. — Phys. Rev. Lett., 1960, 4, 60.
978. FRITZSCHE H., TIEMANN J. J. — Phys. Rev., 1963, 130, 617.
979. KANE E. O. — J. Appl. Phys., 1961, 32, 83.
980. ЗАВАРИЦКИЙ Н. В. — Письма в ЖЭТФ, 1970, 12, 26.
981. BRIDGMAN P. W. — Proc. Am. Acad. Arts. Sci., 1923, 58, 166.
982. WORTMAN J. J., HAUSER J. R., BURGER R. M. — J. Appl. Phys. 1964, 35, 2122.
983. PAUL W. — J. Phys. Chem. Solids, 1959, 8, 196.
984. KOENIG S. H. Rend. scuola internaz. fis. « Enrico Fermi», N.-Y. and L., '1963, 22, 525.
985. NAKAYAMA M. — J. Phys. Soc. Japan, 1965, 20, 56.
986. GRYNBERG M. — Phys. Stat. Sol., 1966, 13, 277.
987. BLINOWSKI J., GRYNBERG M. — Phys. Rev., 1968, 168, 882.
988. БЛИНОВСКИЙ ДЖ., ГРИНБЕРГ М., Тр. IX Международный конф. по физке полупроводников в Москве. М. — Л., « Наука », 1969, 1, с. 380.
989. KEYES R. W. — Phys. Rev., 1965, 100, 1104.
990. HERRING C., VOGT E. — Phys. Rev., 1956, 101, 944.
991. CUEVAS M., FRITZSCHE H. — Phys. Rev., 1965, 137, 1847.
992. MORIN E., GEBALLE T., HERRING C. — Phys. Rev., 1957, 105, 525.
993. POLLAK M. — Phys. Rev., 1958, 111, 798.
994. ЩАДРИН В. С., ГОРОДЕЦКИЙ А. Ф. — ФТТ, 1963, 5, 3081.
995. BARANSKII P. I., KOLOMOETS V. V. — Phys. Stat. Sol., 1970, 42, K113.
996. БАРАНСКИЙ П. И. и др. — ФТП, 1971, 5, 1614.
997. САМОЙЛОВИЧ А. Г., БУДА И. С. — ФТП, 1969, 3, 400.
998. BARANSKII et al. — Phys. Stat. Sol. (b), 1971, 46, 791.
999. ПИКУС Г. Е., БИР Г. Л. — ФТТ, 1959, 1, 154, 1829, 1960 1, 1502.
1000. ADAMS E. N. — Phys. Rev., 1954, 96, 803.
1001. ASCHE M., SARBEJ O., VASETSKII V. — Phys. Stat. Sol., 1966, 18, 749.

1002. KLEINER W. H., ROTH L. M. — Phys. Rev. Lett., 1959, 2, 334.
1003. KOENIG S. H., HALL J. J. — Phys. Rev. Lett., 1960, 5, 550.
1004. ИЛЬИНА М. А., КУРОВА И. А. — ЖЭТФ, 1961, 41, 81.
1005. CRESSWELL M. W., MC KELVEY J. P. — Phys. Rev., 1966, 144, 605.
1006. SCHETZINA J. F., MC KELVEY J. P. — Phys. Rev., 1969, 181, 1191.
1007. КУЧЕРЕНКО И. В. — ФТП, 1967, 1, 1869.
1008. FRITZSCHE H. — Phys. Rev., 1960, 119, 1899.
1009. FRITZSCHE H. — Phys. Rev., 1962, 125, 1552.
1010. SUGIJAMA K., KOBAJASHI A. — J. Phys. Soc., Japan, 1962, 17, 574.
1011. SUGIJAMA K., KOBAJASHI A. — J. Phys. Soc. Japan, 1963, 18, 163.
1012. FRITZSCHE H. — Phys. Rev., 1962, 125, 1560.
1013. FRITZSCHE H. — J. Phys. Chem. Solids, 1959, 8, 257.
1014. FRITZSCHE H. — Phys. Rev., 1960, 120, 1120.
1015. FRITZSCHE H., GUEVAS M. Proc. Intern. Conf. on Phys. Semicond., Exeter, 1962, p. 29.
1016. ВЯЗОВКИН В. С. и др. — ФТП, 1968, 2, 447.
1017. МИРЗОБАЕВ М., ТУЧКЕВИЧ В. М., ШМАРЦЕВ Ю. В.— ФТТ, 1965, 7, 3437.
1018. МИРЗОБАЕВ М., ТУЧКЕВИЧ В. М., ШВАРЦЕВ Ю. В.— ФТТ, 1964, 6, 3718.
1019. PRICE P. J. — Phys. Rev., 1961, 124, 113.
1020. HALL J. J. — Phys. Rev., 1962, 128, 68.
1021. POLLAK F. H. — Phys. Rev., 1965, 138, A618.
1022. KOMATSUBARA K., TAKASUGI N. — J. Phys. Soc. Japan, 1965, 20, 1790.
1023. STAUNTON H. F., POLLAK F. H. — Phys. Letters, 1967, A25, 751.
1024. KATZ M. J. — Helv. Phys. Acta, 1962, 35, 511.
1025. KATZ M. J. — Phys. Rev., 1965, 140, 1323.
1026. GUEVAS M., FRITZSCHE H. — Phys. Rev., 1965, 139, 1628.
1027. МИРЗОБАЕВ М. Реф. канд. дис. Л., ЛФТИ, 1967.
1028. WALTON A. K., EYOKU G. J. O. — Phys. Stat. Sol., 1967, 19, 111.
1029. INONE M., IKEDA M. — J. Phys. Soc. Japan, 1965, 20, 1542.
1030. TUFTE O. N., STELZER E. L. — Phys. Rev., 1964, 133, A1705.
1031. ЛЬВОВ В. С. — ФТТ, 1966, 8, 1351.
1032. ЛЬВОВ В. С., СМИРНОВА Т. В., — ФТТ, 1966, 8, 1365.

1033. SUGIYAMA K. — J. Phys. Soc. Japan, 1967, 22, 109.
1034. SUGIYAMA K. — J. Phys. Soc. Japan, 1963, 18, 1555.
1035. SUGIYAMA K. — J. Phys. Soc. Japan, 1964, 19, 1745.
1036. BARRIE R., BURGASS R. R. — Canad. J. Phys., 1962, 40, 1056.
1037. ДЫКМАН И. М., ТОМЧУК П. М. — ФТТ, 1960, 2, 2228, 1961, 3, 631, 1909; 1962, 4, 1082, 35551; 1965, 7, 286.
1038. ТОМЧУК П. М. — ФТТ, 1961, 3, 1019, 1258.
1039. АШЕ М., БОНДАР В. М., САРБЕЙ О. Г. — ФТТ, 1966, 8, 1188.
1040. SMITH J. E. — Appl. Phys. Lett., 1968, 12, 223.
1041. СМИТ Е., НАТАН М. И. Тр. IX. Международной конф. по физике полупроводников в Москве, 1968, М. — Л., « Наука », 1969, с. 1004.
1042. ADACHI Y., YOSHIDA A., ARIZUMI T. — Japan. J. Appl. Phys., 1970, 9, 1130.
1043. REIK H., RISKEN H. — Phys. Rev., 1961, 124, 777; 1962, 126, 1737.
1044. ASCHE M., BONDER W. M., SARBEY O. G. — Phys. Stat. Sol., 1965, 11, 255.
1045. АШЕ М. и др. Тр. IX Международной конф. по физике полупроводников в Москве, 1968, М. — Л., « Наука », 1969, 2, с. 839.
1046. АШЕ М. и др. — УФЖ, 1970, 15, 1692.
1047. DRABBLE J. R. — Electron and Control., 1958, 5, 362.
1048. DRABBLE J. R., GROVES R. D. — J. Phys. Chem. Sol., 1960, 12, 285.
1049. LVOV V. S. — Phys. Stat. Sol., 1965, 12, 891.
1050. SAMOILOVICH A. G., BUDA J. S., Dakhovskii I. V. — Phys. Stat. Sol., 1967, 23, 229.
1051. БУДА И. С. — УФЖ, 1969, 14, 274.
1052. ПИЛАТ М. М., ПАНКРАТОВА Ж. К. — УФЖ, 1968, 13, 577.
1053. АНАТЫЧУК Л. И., ИСКРА В. Д. — ФТП, 1967, 1, 1263.
1054. КЕЛДЫШ Л. В. — ЖЭТФ, 1958, 34, 962.
1055. PAYNE R. T. — Phys. Rev. Lett., 1964, 13, 53.
1056. ROSE — INNES A. G. — Proc. Phys. Soc., 1958, 72, 514.
1057. LOREE T. R. Abstr. Doct. diss. Univ. Wisconsin, 1962.
1058. ПИКУС Г. Е. БИР Г. Л. — ФТТ, 1961, 3, 1001.
1059. PICUS G. E., BIR G. L. — Phys. Rev. Lett., 1961, 6, 103.
1060. HASEGAWA H. — Phys. Rev., 1963, 129, 1029.
1061. HENSEL J. C., FEHER G. — Phys. Rev., 1963, 129, 1041.
1062. HENSEL J. C., HASEGAWA H. — Phys. Semicond. Paris, 1964, p. 105.
1063. OHYAMA T., OTSUKA E. — Phys. Lett., 1967, A24, 586.

1064. HENSEL J. C. — Phys. Rev. Lett., 1968, 21, n°14, 983.
1065. GLASS A. M. — Canad. J. Phys., 1965, 43, 12.
1066. ASCHNER J. F., ERLBACH E. — J. Phys. Chem. Sol., 1965, 26, 2078.
1067. ОСИПОВ Ю. В. — ФТТ, 1966, 8, 2280.
1068. BALSLEV J. — Phys. Rev., 1966, 143, 636; Phys. Lett., 1967, 24A, 113.
1069. WALTON A. K., EVERETT C. R. — Solid — State Communs., 1966, 4, 211.
1070. SELL D. D., KANE E. O. — Phys. Rev., 1969, 185, 1103.
1071. GAVINI A., CARDONA M. — Phys. Rev., 1970, B1, 672.
1072. GOBSON G. S., PAIGE E. G. S. — Phys. Semicond. Paris, 1964, p. 143.
1073. AGGARWAL R. L., RAMDAS A. K. — Phys. Rev., 1965, 137, 602.
1074. BALSHEV J. — Solid — State Communs., 1965, 3, 213.
1075. LEONHARDT H. — Phys. Stat. Sol., 1969, 34, 531.
1076. BERHARDT U. — Phys. Stat. Sol., 1965, 11, 801.
1077. GOBELI G. W., KANE E. O. — Phys. Rev. Lett., 1965, 15, 142.
1078. ENGLER W. E. et al. — Phys. Rev. Lett., 1965, 14, 1069.
1079. LUDEKE R., PAUL W. — Phys. Rev., 1968, 167, 736.
1080. ДОБРЕГО В. П., РЫВКИН С. М. — ФТТ, 1964, 6, 1203.
1081. ДОБРЕГО В. П., РЫВКИН С. М., ШКОЛЬНИК А. Л. — ФТТ, 1965, 7, 841.
1082. ДОБРЕГО В. П., РЫВКИН С. М. — ФТТ, 1965, 7, 954.
1083. MATUKURA Y., MIURA Y. — Japan. J. Appl. Phys., 1965, 4, 72.
1084. КАСТАЛЬСКИЙ А. А. — ФТП, 1967, 1, 97.
1085. ROMANOV V. A., ZHADKO J. P., BOIKO I. I. — Phys. Stat. Sol. 1966, 17, 389.
1086. BENOITA LA GUILLAUME G., HULIN D. — Phys. Stat. Sol. (a), 1970, 2, 31.
1087. SLOAN B. J., HAUSER J. B. — J. Appl. Phys., 1970, 41, 3504.
1088. ПОЖЕЛА Ю. К., РЯУКА В. Л., ТОЛУТИС Р. Б. — Лит. физ. сб., 1970, 10, 243.
1089. TOLUTIS R. B., RIAUKA V. L., POZHELA YU. K. — Phys. Stat. Sol., 1970, 42, 551.
1090. GRIFFIN A. — J. Phys. Chem. Solids, 1965, 26, 1909.
1091. BROOKS H. — In: Advances in Electronics and Electron Physics. Ed. by L. Marton, Acad. Press. Inc. N. — Y., 1955.
1092. WEINREICH G., SAUDERS T. M., White H. G. — Phys. Rev., 1959, 114, 33.
1093. SCHMIDT-TIEDEMANN K. J. Proc. Intern. Conf. on Phys. Semicond. Exeter. London, 1962, p. 191.

1094. KOENIG S. H. Semiconductors. Ed. by R. A. Smith. Acad. Press, 1963, p. 522.
1095. BRUNNER L. J., KEYES R. W. — Phys. Rev. Lett., 1961, 7, 55.
1096. ITO R., KAWAMURA H., FUKAI M. — Phys. Rev. Lett., 1964, 13, 26.
1097. ДАХОВСКИЙ И. В. — ФТТ, 1964, 5, 2332.
1098. HALL J. J. — Phys. Rev., 1965, 137, A960.
1099. DRABBLE J. R., FENDLEY J. — J. Phys. Chem. Solids, 1967, 28, 669.
1100. SARAVIA L. R., BRUST D. — Phys. Rev., 1969, 178, 1240.
1101. MURASE K., ENJOUJI K., OTSUKA E. — J. Phys. Soc. Japan, 1970, 29, 1248.
1102. BARANSKII P. I., KOLOMOETS V. V. — Phys. Stat. Sol. (b), 1971, 45, K55.
1103. WILSON D. K., FEHER G. — Phys. Rev., 1961, 124, 1068.
1104. AUBREY J. E. et al. — Phys. Rev., 1963, 130, 1667.
1105. HENSEL J. C., HASEGAWA H., NAKAYAMA M. — Phys. Rev., 1965, 138, 225.
1106. STRADLING R. A., ZHUKOV V. V. — Proc. Phys. Soc., 1966, 87, 263.
1107. BALSLEV J. — Solid State Commun., 1965, 3, 213.
1108. BALSLEV J. — Solid State Commun, 1967, 5, 315.
1109. КРАВЧЕНКО А. Ф., МАКАРОВ Е. А., МАРДЕЖОВ А. С. — ФТП, 1968, 2, 1783.
1110. ПИКУС Г. Е., БИР Г. Л. — ФТТ, 1959, 1, 1642.
1111. JONES R. L., FISHER P. — Phys. Rev., 1970, B2, 2016.
1112. САМОЙЛОВИЧ А. Г. и др. — ФТТ, 1961, 3, 2939.
1113. САМОЙЛОВИЧ А. Г. и др. — ФТТ, 1961, 3, 3285.
114. САМОЙЛОВИЧ А. Г., КОРЕНБАТ И. Я., ДАХОВСКИЙ И. В. — ДАН СССР, 1961, 139, 355.
1115. ДАХОВСКИЙ И. В. — ФТТ, 1963, 5, 2332.
1116. BOND W. L. et al. — Phys. Rev., 1950, 78, 176.
1117. FINE M. E. — J. Appl. Phys., 1953, 24, 338.
1118. MC SCIMIN H. J. — J. Appl. Phys., 1953, 24, 988.
1119. WORTMAN J. J., EVANS R. A. — J. Appl. Phys., 1965, 36, 153.
1120. БОНЧ-БРУЕВИЧ В. Л. — ФТТ, 1960, 2, 1857.
1121. ХАЧАТУРЯН А. Г. — ФТТ, 1961, 3, 2540.
1122. БЕЙЛИН В. И др. — ФТТ, 1968, 10, 1550.
1123. CSAVINSKY P. — J. Appl. Phys., 1966, 37, 1967.
1124. КАДЫШЕВИЧ А. Е. и др. — ФТТ, 1967, 9, 1861.
1125. БЕЙЛИН В., ВЕКИЛОВ Ю. Х., КРАСИЛЬНИКОВ О. М.— ФТП, 1970, 4, 912.

1126. FORTINI A., HOBER I. — J. Phys. Chem. Sol., 1967, 28, 1099.
1127. МАКСИМЮК П. А., УШАНКИН Ю. Б. — ФТП, 1968, 2, 449.
1128. ГРЕЧКО Л. Г., МАКСИМЮК П. А., УШАНКИН Ю. В. — ФТП, 1971, 5, 344.
1129. БУРЕНКОВ Ю. А., НИКАНОРОВ С. П., СТЕПАНОВ А. В. — ФТТ, 1970, 12, 2428.
1130. Полупроводниковые тензодатчики. Под. ред. М. Дина. М. — Л. « Энергия », 1965.
1131. АРСЕНЬЕВА-ГЕЙЛЬ А. Н. Применение полупроводников в тензометрии. — В сб.: Полупроводники в науке и технике. М. — Л., Изд-во АН СССР, 1958, 2.
1132. ГОРОДЕЦКИЙ А. Ф., ГУК Г. Н., ПУЧКИН Б. И. — ФТТ, 1959, 1, 47.
1133. ГОРОДЕЦКИЙ А. Ф., БАРАНОВСКИЙ С. Н., МАРЧЕНКО В. Г. — Известия вузов. Физика. 1961. 3, 66.
1134. ГУРЕВИЧ Б. Х. — ЖТФ, 1946, 16, 427.
1135. АРСЕНЬЕВА-ГЕЙЛЬ А. Н. — ЖТФ, 1947, 17, 903.
1136. ГОРОДЕЦКИЙ А. Ф., СМОЛЮК Т. Г. — Известия вузов. Физика. 1961 5, 75.
1137. ОДИНЦОВ А. А. — Известия вузов. Приборостроение, 1961, 6.
1138. ИЛИСОВСКИЙ Ю. В. Полупроводниковые тензометры сопротивления Л., ЛДНТП, 1963.
1139. GOODMAN J. — Electr., 1955, 1, 115.
1140. ОРМОНТ Б. — ДАН СССР, 1959, 124, 129.
1141. БОРЩЕВСКИЙ Н. А. и др. — ЖТФ, 1957, 27, 1408.
1142. ГОРЮНОВА Н. А. Химия алмазоподобных полупроводников. Л. 1963.
1143. ЖУЗЕ В. П. — ЖТФ, 1955, 25, 2079.
1144. HERMAN F., CALLAWAY J. — Phys. Rev., 1953, 89, 518.
1145. HERMAN F. — Physica, 1954, 20, 801, 967.
1146. HERMAN F. — Phys. Rev., 1954, 95, 847.
1147. LAX B., MAVROIDES J. — Sol. State Phys., 1960, 11, 261.
1148. CASTNER T. G. — Phys. Rev., 1970, B2, 4911.
1149. FRENKEL J. — Phys. Rev., 1931, 37, 17.
1150. ДАВЫДОВ А. С. — ЖЭТФ, 1948, 18, 210.
1151. ДАВЫДОВ А. С. Теория поглощения света в молекулярных кристаллах. Тр. ИФ АН УССР. К., 1951.
1152. WANNIER G. H. — Phys. Rev., 1937, 52, 191.
1153. MOTT N. F. — Trans. Faraday Soc., 1938, 34, 500.
1154. KNOX R. S. Theory of excitons, N.-Y. — L., 1963.
1155. ГРОСС Е. Ф., ЗАХАРЧЕНЯ Б. П., РЕЙНОВ Н. М. — ДАН СССР, 1953, 92, 265; 1954, 97, 221; 99, 231, 527.

1156. МОСКАЛЕНКО С. А. — ФТТ, 1962, 4, 276.
1157. МОСКАЛЕНКО С. А., ХАДЖИ П. И., БОБРЫШЕВ А. И. — ФТТ, 1965, 5, 1444.
1158. BLATT J. M., BÖER R. W., BRANDT W. — Phys. Rev., 1962, 126, 1691.
1159. КЕЛДЫШ Л. В., КОЗЛОВ А. И. — Письма ЖЭТФ, 1967, 5, 209.
1160. РОГАЧЕВ А. А. Тр. IX Международной конф. по физике полупроводников в Москве, 1968. М., «Наука», 1969, 1, с. 431.
1161. NOTT N. F. — Phil. Mag., 1961, 6, 287.
1162. АСНИН В. М., РОГАЧЕВ А. А., РЫВКИН С. М. — ФТП, 1967, I, 1742.
1163. АСНИН В. М., РОГАЧЕВ А. А. — Phys. Stat. Sol., 1967, 20, 755.
1164. Mc LEAN J. P., LONDON R. — J. Phys. Chem. Sol., 1960, 13, 1.
1165. ДАВЫДОВ А. С. Теория молекулярных экситонов. М., «Наука», 1968.
1166. HERMAN F. et al. — Quantum Theory of Atoms, Molecules and the Solid State. Ed. by Perolov Lowdin, Acad. Press. N. — Y., 1966.
1167. ДРЕССЕЛЬХАУЗ Г., Тр. IX Международной конф. по физике полупроводников в Москве. 1968. Л., «Наука», 1969, 1, с. 31.
1168. GARDONA M., POLLAK F. H. — Phys. Rev., 1966, 142, 530.
1169. SLATER J. C., KOSTER G. F. — Phys. Rev., 1954, 94, 1498.
1170. BORN M. HUANG KUN. DYNAMICAL THEORY OF CRYSTAL LATTICES. OXFORD, 1954.
1171. BARDEEN J., SHOCKLEY W. — Phys. Rev., 1950, 80, 72.
1172. ANTONCIK E. — CZECHOSLOV. J. Phys. 1953, 2, 18.
1173. PHILLIPS J. C., KLEINMAN L. — Phys. Rev., 1959, 116, 287.
1174. DRESSELHAUS G., DRESSELHAUS M. S. — Phys. Rev., 1967, 160, 649.
1175. ПЕКАР С. И. Исследование по электронной теории кристаллов М., Гостехиздат, 1951.
1176. Толпыго К. Б. — Изв. АН СССР, сер. физич., 1952, 16, 232.
1177. ПЕКАР С. И., БУЙМИСТРОВ В. М. — ЖТФ, 1957, 27, 2667.
1178. БОГОЛЮБОВ Н. Н. — Укр. матем. журн., 1950, 2, 2.
1179. ТЯБЛИКОВ С. В. — ЖЭТФ, 1951, 21, 16; 1952, 22, 513: 1953, 25, 612.

1180. ДЕЙГЕН М. Ф., ВИНЕЦКИЙ В. Л. — ЖЭТФ, 1957, 32, 1382.
1181. FROLICH H. — Advances in Phys., 1954, 3, 325.
1182. LEE T. D., LOW F. E., PINES D. — Phys. Rev., 1953, 90, 927.
1183. КРИВОГЛАЗ М. А., ПЕКАР С. И. — Изв. АН СССР, сер. физич., 1957, 21, 3.
1184. FEYNMAN R. P. — Rev. Mod. Phys., 1948, 20, 367; Phys. Rev., 1950, 80, 440; Phys. Rev., 1951, 84, 108.
1185. ENGINEER M. E., WHITFIELD G. — Phys. Rev., 1969, 179, 869.
1186. MAHAN G. D., HOPFIELD J. — Phys. Rev. Lett., 1966, 16, 655.
1187. POKATILOV E. P., KLYUKANOV A. A. — Phys. Stat. Sol., 1970, 39, 277.
1188. ПОКАТОЛОВ Е. П., КЛЮКАНОВ А. А. — ЖЭТФ, 1971, 60, 1878.
1189. КЛИНГЕР М. И. — ЖЭТФ, 1954, 26, 159, 169.
1190. LARSEN D. M. — Phys. Rev., 1964, 135, 419; 1968, 174, 1046.
1191. BAJAJ K. K. — Phys. Rev., 1968, 170, 599; Nuov Chim., 1964, 55, 244.
1192. SAWAMOTO K. — J. Phys. Soc. Japan, 1963, 18, 1224.
1193. BAER W., DEXTER R. — Phys. Rev., 1964, 135, 1338.
1194. BUTTON H. J., LAX B., COHN D. R. — Phys. Rev. Lett., 1970, 24, 375.
1195. KADANOFF L. P. — Phys. Rev., 1963, 130, 1364.
1196. FEYNMAN R. P. et al. — Phys. Rev., 1962, 127, 1004.
1197. FEYNMAN R. P., VERNON L. F. — Ann. of Phys., 1963, 24, 118.
1198. ПОКАТИЛОВ Е. П. Автореф. докт. дис. ИП АН УССР, К., 1971.
1199. ВОНСОВСКИЙ С. В. — УФН, 1952, 48, 290.
1200. DEBYE P., CONWELL E. — Phys. Rev., 1954, 93, 1963.
1201. STERN F., TALLEY R. M. — Phys. Rev., 1955, 100, 1638.
1202. LAX M., PHILLIPS J. C. — Phys. Rev., 1958, 110, 41.
1203. БОНЧ-БРУЕВИЧ В. Л. — ФТТ, 1959, 1, 1213.
1204. MILLER A., ABRAHAMS E. — Phys. Rev., 1960, 120, 745.
1205. MOTT N. F., TWOSE W. D. — Adv. Phys., 1961, 10, 107.
1206. СТАСЮК И. В., ГЛАУБЕРМАН А. Е. — УФЖ, 1961, 6, 642.
1207. САМОЙЛОВИЧ А. Г., НИЦОВИЧ В. М. — УФЖ, 1964, 9, 617.

1208. САМОЙЛОВИЧ А. Г., КЛИНГЕР М. И. — ЖТФ, 1955, 25, 2050.
1209. MOTT N. F. — Canad. J. Phys., 1956, 34, 1356; Phil. Mag., 1961, 6, 287. — Nuovo Cimento, Suppl., 1957, 7, 318.
1210. МОТТ Н. Ф., ТУЭ Н. Д. — УФН, 1963, 79, 691.
1211. САМОЙЛОВИЧ А. Г., КЛИНГЕР М. И., НИЦОВИЧ В. М. — ЖТФ, 1957, 27, 1784.
1212. GONWELL E. — Phys. Rev., 1955, 98, 1178; 1956, 103, 51.
1213. НИЦОВИЧ В. М. — ФММ, 1958, 6, 23.
1214. ПЕКАР С. И. — ЖЭТФ, 1948, 18, 525.
1215. ВОЛЬКЕНШТЕЙН Ф. Ф. — Изв. АН СССР, сер. физич., 1952, 16, 231.
1216. ПЕКАР С. И. — ЖТФ, 1952, 22, 1062.
1217. БОНЧ-БРУЕВИЧ В. Л. — Физ. сб. ЛГУ, 1955, 1, 59.
1218. ЛЕОНТОВИЧ М. А. Статистическая физика. М. — Л., 1943.
1219. BORN M. Atomic Physics. N. — Y., 1951.
1220. BLAKEMORE J. Semiconductor Statistics. London, 1962.
1221. PAIGE E. G. S. — Progress in Semicond., 1964, 8, 1.
1222. WALTON A. K., WILLIAMS G. P., REDDY K. V. K. — Phys. Stat. Sol. (b), 1971, 47, K29.
1223. FELDMAN A. — Phys. Rev., 1966, 150, 748.
1224. BALSLEV J. — Phys. Letters, 1967, 24A, 113.
1225. RISKAER S. — Phys. Rev., 1966, 152, 845.
1226. JORGENSEN M. H. — Phys. Rev., 1967, 156, 834.
1227. KRAG W. E. et. al. Proc. Int. Conf. Phys. Semicond. Kyoto (Phys. Soc. Japan), 1966, p. 230.
1228. SMITH A. P., CARDONA M., POLLAK F. H. — Bull. Am. Phys. Soc., 1967, 12, 101.
1229. BALSLEV J. Piezo — Optical Studies of Electronic Band Extrema in Semiconductors. Polyteknisk Forlag. Kobenhavn, 1969.
1230. HENSEL J. C. — Solid State Comm., 1966, 4, 231.
1231. PALIK E. D., FURDYNA J. K. — Rep. on Progress in Physics, 1970, 33, 1195.
1232. АСКЕРОВ Б. М. Кинетические эффекты в полупроводниках. Л., « Наука », 1970.
1233. ЛАНДАУ Л. Д., ЛИФШИЦ Е. М. Электродинамика сплошных сред. М., 1957.
1234. ФРЕНКЕЛЬ Я. И. Электродинамика. М. — Л., 1935, 2.
1235. ЦИДИЛЬКОВСКИЙ И. М. Термомагнитные явления в полупроводниках. М., Физматгиз, 1960.
1236. БРУКС Г. — В сб.; Проблемы современной физики, 1957, 8, 74.
1237. В сб.; Вопросы квантовой теории необратимых процессов. М., ИЛ., 1962.

1238. САМОЙЛОВИЧ А. Г., КОРЕНБЛИТ И. Я., ДАХОВСКИЙ И. В. — ДАН СССР, 1961, 139, 355.
1239. А. Г. САМОЙЛОВИЧ и др. — ФТТ, 1961, 3, 2939, 3285.
1240. КОРЕНБЛИТ И. Я. — ФТТ, 1962, 4, 168.
1241. ABELES B., MEIBOOM S. — Phys. Rev., 1954, 95, 31.
1242. SHIBUYA M. — Phys. Rev., 1954, 95, 1388.
1243. BEER A. C. Galvanomagnetic Effects in Semiconductors. Acad. Press. N. Y. — L., 1963.
1244. САМОЙЛОВИЧ А. Г., ИСКРА В. Д. — ФТТ, 1960, 2, 2827.
1245. АНДРИАНОВ Д. Г. и др. — ФТТ, 1964, 6, 2825.
1246. FISTUL V. I. et al. Proc. of the 7th Intern. Conf. Phys. of Semicond. Paris, 1964, p. 371.
1247. ДАХОВСКИЙ И. В., МИХАЙ Е. Ф. — ФТТ, 1964, 6, 3479.
1248. LONG D. — Phys. Rev., 1963, 129, 2464.
1249. MEINES J. D., Paige E. G. S. — Proc. Phys. Soc., 1963, 81, 767.
1250. NEURINGER L. J. Proc. Intern. Conf. Phys. Semicond. Paris, 1964, p. 379.
1251. NEURINGER L. J., Long D. — Phys. Rev., 1964, 135, A788, A793.
1252. BROOKS H. — Phys. Rev., 1951, 83, 879.
1253. ДАХОВСКИЙ И. В. и др. — ФТП, 1970, 4, 2165.
1254. ДАХОВСКИЙ И. В., ЛЕВИНЗОН Д. И., ШЕРШЕЛЬ В. А. — ФТП, 1969, 3, 1067.
1255. LONG D., MYERS J. — Phys. Rev., 1959, 115, 1107.
1256. DEBYE P. P., GONWELL E. M. — Phys. Rev., 1954, 93, 693.
1257. CONWELL E., WEISSKOPF V. F. — Phys. Rev., 1950, 77, 388.
1258. БЛАТТ Ф. ДЖ. Теория подвижности электронов в твердых телах. М. — Л., ФМЛ, 1963.
1259. HERRING C. — Bell. System. Techn. J., 1955, 34, 237.
1260. PARMENTER R. H. — Phys. Rev., 1955, 99, 1767.
1261. CONWELL E. M. — Phys. Rev., 1954, 94, 1416.
1262. BROWN D. M., BRAY R. — Phys. Rev. (Lett.,' 1962, 9, no. 1: Phys. Rev., 1962, 127, 1593.
1263. TAUBER G. E. — J. Phys. Chem. Solids, 1962, 23, 7.
1264. CONWELL E. M. — Phys. Rev., 1954, 93, 1118.
1265. DEBYE P. P., Conwell E. M. — Phys. Rev., 1952, 87, 1131.
1266. CONWELL E. M. — Phys. Rev., 1953, 91, 208.
1267. ROSE T. W. G., TIMMIUS E. W. — Proc. Phys. Soc., 1953, 66B, 984.
1268. БАРАНСКИЙ П. И. — Изв. АН СССР, сер. физич., 1956, 20, 1548.

1269. ЕРЕЖЕПОВ М. Е., ПЕКАР С. И. — ФТТ, 1963, 5, 1297.
1270. MCLEAN T. P., PAIGE E. G. S. — J. Phys. Chem. Solids, 1960, 16, 220.
1271. APPEL J., BRAY R. — Phys. Rev., 1962, 127, 1603.
1272. ДЫКМАН И. М., ТОМЧУК П. М. — ФТТ, 1965, 7, 2298.
1273. ERGYNSOY C. — Phys. Rev., 1950, 78, 1013.
1274. OTSUKA E., MURASE K., ISEKI J. — J. Phys. Soc. Japan, 1966, 21, 1104.
1275. БЛАГОСКЛОНСКАЯ Л. Е. и др. — ФТТ, 1968, 10, 3010, 1960, 11, 2967.
1276. SINHA O. P. — Canad. J. Phys., 1971, 49, 781.
1277. МАРГУЛИС А. Д., Автореф. канд. дис. Казанский госуниверситет Казань, 1971.
1278. SCLAR N. — Phys. Rev., 1956, 104, 1559.
1279. MATTIS D., SINHA O. — Ann. Phys., 1970, 61, 214.
1280. LAFF R. A., FAN H. Y. — Phys. Rev., 1958, 112, 317.
1281. DEXTER D. L., LEITZ F. — Phys. Rev., 1952. 86, 964.
1282. STRATTON R. — J. Phys. Chem. Solids, 1962, 23, 1011.
1283. APPEL J., TEUTSCH W. — J. Phys. Chem. Solids, 1962, 23, 1521.
1284. САМОЙЛОВИЧ А. Г., НИЦОВИЧ М. В., — ФТТ, 1963, 5, 2981.
1285. BOARDMAN A. D. — Phys. Rev., 1966, 147, 532.
1286. ЦЕРЦВАДЗЕ А. А. — ФТП, 1967, 1, 1820.
1287. БАЙДАКОВ В. В. Автореф. канд. дис. К., ИП АН УССР, 1971.
1288. SASAKI W., NAKAMURO M. — J. Phys. Soc. Japan, 1965, 20, 1092.
1289. OHYAMA T., MURASE K., OTSUKA E. Phys. Letters, 1968, 28A, 159.
1290. НАГАЕВ Э. Л. — ФТТ, 1970, 12, 2137.
1291. HEDGCOCK F. T., MATHUR D. P. — Canad. J. Phys., 1965, 43, 2008.
1292. SHOCKLEY W. — Phys. Rev., 1958, 110, 1207.
1293. FRITZSCHE H., CUEVAS M. Report on the internat. conf. on the Phys. of Semiconductors, Exter, 1962, p. 29.
1294. MEYER N. J., JORGENSEN M. H. — J. Phys. Chem. Solids, 1965, 26, 823.
1295. PEARSON G. L. — Phys. Rev., 1949, 76, A179.
1296. DUNLAP W. C. — Phys. Rev., 1950, 79, 286.
1297. EHRENREICH H., OVERHAUSER A. W. — Phys. Rev., 1955, 98, 1533.
1298. EHRENREICH H., OVERHAUSER A. W. — Phys. Rev., 1956, 104, 331, 649.
1299. ПИКУС Г. Е. — ЖТФ, 1957, 27, 1606.

1300. МОЧАН И. В., ОБРАЗЦОВ Ю. Н., СМИРНОВА Т. В. — ФТТ, 1959, 1, 1351.
1301. ВИНОГРАДОВА М. Н. и др. — ФТТ, 1960, 2, 1428.
1302. BROWN D. M., BRAY R. — Bull. Am. Phys. Soc., 1960, 5, 194.
1303. KEIPER R., STREITWOLF H. W. — Phys. Stat. Sol., 1965, 12, K21.
1304. PEARSON G., HAYNES J., SHOCKLEY W. — Phys. Rev., 1950, 78, 295.
1305. HAYNES J., SHOCKLEY W. — Phys. Rev., 1951, 81, 835.
1306. LAWRANCE R. — Phys. Rev., 193, 89, 1295.
1307. PRINCE M. B. — Phys. Rev., 1953, 91, 208.
1308. LAWRANCE R. — Proc. Phys. Soc., 1954, 67, 18.
1309. SODHA MAHENDRA SINGH — Progress in Semicond, 1958, 3, 153.
1310. SEEGER K. — Phys. Rev., 1959, 114, 476.
1311. PAIGE E. G. S. — J. Phys. Chem. Solids, 1960, 16, 207.
1312. HUNTER L. P. — Phys. Rev., 1953, 91, 207, 579.
1313. PRINCE M. B. — Phys. Rev., 1953, 92, 681.
1314. ФЭН Г. И. — УФН, 1958, 64, 733, 65, 111.
1315. GERRITSEN A. N. — Physica, 1949, 15, 427.
1316. SCLAR N., BURSTEIN E., DAVISSON J. W. — Phys. Rev., 1953, 92, 858.
1317. MCKAY K. G., MCAFEE K. B. — Phys. Rev., 1953, 91, 1079; 1953, 92, 858.
1318. RYDER E. J., ROSS J. M., KLEINMAN D. A. — Phys. Rev., 1954, 95, 1342.
1319. WOLFF P. A. — Phys. Rev., 1954, 95, 1415.
1320. DARNELL F. J., FRIEDBERG S. A. — Phys. Rev., 1955, 98, 1178, 1860.
1321. АБАУЛИНА-ЗАВАРИЦКАЯ Э. И. — ЖЭТФ, 1956, 30, 1158.
1322. SCHILLINGER W., KOENIG S. H. — Bull. Am. Phys. Soc., 1958, 3, 113.
1323. KOENIG S. H. — Solid State Phys., 1958, 1, 422; Phys. Rev., 1958, 110, 986.
1324. КУРОВА И. А., КАЛАШНИКОВ С. Г. — ФТТ, 1859, 1, 1476.
1325. ЗАВАРИЦКАЯ Э. И. — ФТТ, 1961, 3, 1887.
1326. YAMASHITA J. — J. Phys. Soc. Japan, 1961, 16, 720.
1327. YONEMITSU H. — J. Appl. Phys. Japan, 1961, 30, 672.
1328. KOENIG S. H., BROWN R. D., SCHILLINGER W. — Phys. Rev., 1962, 128, 1668.
1329. ЗАВАРИЦКАЯ Э. И. — ФТТ, 1965, 7, 2459.
1330. OKYTO YUZI, KAWAMURA NOBUO. — J. Phys. Soc. Japan, 1965, 20, 2315.

1331. ВАВИЛОВ В. С. и др. — ФТП, 1970, 4, 1683.
1332. АСТРОВ Ю. А., КАСТАЛЬСКИЙ А. А. — ФТП, 1971, 5, 1257.
1333. ТРОУСИЛ З. — Чехосл. физ. журн. 1954, 4, 247.
1334. KOENIG S. H., GUNTER — MOHR G. R. — Phys. Rev., 1955, 98, 228: 1958, 110, 986: Phys. Chem. Solids, 1957, 2, 268.
1335. FRITZSCHE H. — Phys. Rev., 1955, 99, 406.
1336. PANKOVE J. I. — Phys. Rev. Lett., 1960, 4, 20.
1337. SCHLOSSER H. — Bull. Am. Phys. Soc., 1961, 6, 27.
1338. SOMMERS H. S. — Phys. Rev., 1961, 124, 1101.
1339. WOLFF P. A. — Phys. Rev., 1962, 126, 405.
1340. BENOITA LA GUILLAUME C., CERNOGORA J. — Phys. Stat. Sol., 1969, 35, 599.
1341. ШКЛОВСКИЙ Б. И., ЭФРОС А. Л. — ЖЭТФ, 1970, 58, 657, ФТП, 1970, 4, 305.
1342. ЦИЦИШВИЛИ Е. Г. — ФТП, 1970, 4, 89, 186.
1343. JOHNSON V., LARK — HOROVITZ K. — Phys. Rev., 1947, 71, 374, 531.
1344. ESTERMAN J., FONER A. — Phys. Rev., 1947, 71, 784.
1345. PUTTLEY E. H. — Proc. Phys. Soc., 1949, 62A, 284.
1346. ADAMS E. N. — Phys. Rev., 1953, 92, 1063.
1347. FURUKAWA Y. — J. Phys. Soc. Japan, 1960, 15, 730, 1903; 1961, 16, 687.
1348. ФИСТУЛЬ В. И., ГУБЕНКО А. Я. — ФТТ, 1961, 3, 1617.
1349. GRIGOROVICI R., CROITORU N., MARINESCU N. — Phys. Stat. Sol., 1962, 2, K78.
1350. ФИСТУЛЬ В. И., ОМЕЛЬЯНОВСКИЙ Э. М. — ФТТ, 1962, 4, 1370.
1351. KATZ M. J., KOENIG S. H., LOPEZ A. A. — Phys. Rev. Lett., 1965, 15, 828.
1352. ЗЕМСКОВ В. С., БРЫСКИН В. А., АБРИКОСОВ Н. Х. — ФТП. 1969, 3, 96.
1353. БАЙДАКОВ В. В. и др. — УФЖ, 1971, 16, 353.
1354. ФИСТУЛЬ В. И., ГРИНШТЕЙН П. М., РЫТОВА Н. С. — ФТП, 1970, 4, 84.
1355. BRION N. G., HAASEN P., SIETHOFF M. — Acta Metallurgica. 1971, 19, 283.
1356. TRUMBORE F. A., TARTAGLIA A. A. — J. Appl. Phys., 1958. 29, 1511.
1357. CSAVINSZKY P. — J. Phys. Soc. Japan, 1961, 16, 1865; 1967, 23, 276.
1358. ГОЛИКОВА О. А., МОЙЖЕС Б. Я., СТИЛЬБАНС Л. С. — ФТТ, 1961, 3, 3105.

1359. SPITZER W. G., TRUMBORE F. A., LOGAN R. A. — Bull. Am. Phys. Soc., 1961, 6, 155. — J. Appl. Phys., 1961, 32, 1822.
1360. ЖУРКИН Б. Г., ЗЕМСКОВ В. С., ЮРКИНА К. В. — ФТТ. 1961, 3, 3509.
1361. ФИСТУЛЬ В. И., ИГЛИЦЫН М. И., ОМЕЛЬЯНОВСКИЙ Э. М. — ФТТ, 1962, 4, 1065.
1362. ГОЛИКОВА О. А., МОЙЖЕС Б. Я., ОРЛОВ А. Г. — ФТТ, 1962, 4, 3482.
1363. ФИСТУЛЬ В. И., ОМЕЛЬЯНОВСКИЙ Э. М., ТАТАРОВ З. И. — ФТТ, 1964, 6, 974.
1364. КАТАНА П. К., ДЕРНОВИЧ Н. В., ТИРОН Ш. Д. — ФТП, 1970, 4, 1147.
1365. ДЖАНДИЕРИ М. Ш., ЦЕРЦВАДЗЕ А. А. — ФТП, 1970, 4, 1844.
1366. ГРОСС Е. Ф. и др. — Письма в ЖЭТФ, 1971, 13, 332.
1367. САФАРОВ В. И., ТИТКОВ А. Н., ШЛИМАК И. С. — ФТП, 1971, 5, 771.
1368. ВАВИЛОВ В. С., ЗАЯЦ В. А., МУРЗИН В. Н. — Краткие сообщения по физике, 1971, № 4, 9.
1369. АНСИН В. М., РОГАЧЕВ А. А., САБЛИНА Н. И. — ФТП, 1971, 5, 802.
1370. КУРЧАТОВ И. В., КОСТИНА А., РУСИНОВ А. — Sow. Phys., 1935, 7126.
1371. BUSCH G., LABHART H. — Helv. Phys. Acta, 1946, 194, 463.
1372. ДУНАЕВ Ю. А., МАСЛОКОВЕЦ Ю. П. — ЖЭТФ, 1947, 17, 901.
1373. FRITZSCHE H., LARK-HOROVITZ K. Physica, 1954, 20, 834.
1374. HUNG C. S., GLIESSMAN J. R. — Phys. Rev., 1950, 79, 726, 727.
1375. FRITZSCHE H., LARK-HOROVITZ K. — Bull. Am. Phys. Soc., 1957, 2, 134.
1376. MERCONROFF W. — C. r. Acad. Sci., 1958, 246, 1013.
1377. FRITZSCHE H., CUEVAS M. — Bull. Am. Phys. Soc., 1954, 4, 411.
1378. FRITZSCHE H., LARK-HOROVITZ K. — Phys. Rev., 1959, 113, 999.
1379. FINKE G., LAUTZ G. — Naturforsch., 1959, 14a, 62.
1380. FRITZSCHE H. — Bull. Am. Phys. Soc., 1960, 4, 630.
1381. FRITZSCHE H., CUEVAS M., Proc. Intern. Conf. Semicond. Phys-Prague, 1960; Prague, 1961, p. 222.
1382. ВУЛ Б. М., ЗАВАРИЦКАЯ Э. И., КЕЛДЫШ Л. В., — ДАН СССР, 1960, 135, 1361.

1383. СТАСЮК И. В., ГЛАУБЕРМАН А. Е., — УФЖ, 1961 6, 642.
1384. DAVIS E. A., COMPTON W. D. — Phys. Rev., 1965, 140, 2183.
1385. TSCHULENA G. R., BAUER G. — Solid-State Commun., 1969, 7, 1499.
1386. ХРОБОЧЕК А. И., ПРОХОВСКИ Е. В., СЛАДЕК Р. М.. Тр. IX Международной конф. по физике полупроводников в Москве, 1968. М., «Наука», 1969, 2, 690.
1387. MOTT N. F. — Canad. J. Phys., 1956, 34, 1936; Phys. Rev., 1955, 98, 228.
1388. НИЦОВИЧ В. М., — ЖТФ, 1958, 28, 1201.
1389. SAITON M. — J. Phys. Soc. Japan, 1970, 29, 1470.
1390. SAITON M. et al. — J. Phys. Soc. Japan, 1969, 27, 26.
1391. FUKYUAMA H. et. al. — Phys. Soc. Japan, 1970, 28, 842.
1392. SHIBA H. et. al. — J. Phys. Soc. Japan, 1971, 30, 972.
1393. HUNG C. S., JOHNSON V. A. — Phys. Rev., 1950, 78, 335.
1394. OZAROW V. — Phys. Rev., 1953, 93, 371.
1395. PEARLMAN N., GOFF J. F. — Bull. Am. Phys. Soc., 1959, 4, 410.
1396. FRITZSCHE H., LARK-HOROVITZ K. — Phys. Rev. Lett., 1959, 2, 183.
1397. APPEL J., BRAY R. — Phys. Rev. Lett., 1962, 9, 54; Phys. Rev., 1962, 127, 1603.
1398. LAMBERT L. M. — J. Phys. Chem. Solids, 1962, 23, 1481.
1399. ЖДАНОВА Н. Г., КАГАНОВ М. С., КАЛАШНИКОВ С. Г. — ФТТ, 1966, 8, 788.
1400. KOMATSUBARA K., KURONO H. — J. Phys. Soc. Japan, 1962, 17, 883.
1401. MELNGAILIS J., MINLES A. G. — J. Appl. Phys., 1962, 33, 995.
1402. KAGAN M. S., KALASHNIKOV S. G., ZHDANOYA N. G. — Phus. Stat. Sol., 1965, 11, 415.
1403. ВАВИЛОВ В. С., КЛЯВА Я. Г., КОШЕЛЬ О. Г. — Физика полупроводников 1969, 8, 1265.
1404. ВАРЛАМОВ И. В., и др. — ФТП, 1970, 4, 2195.
1405. САИДОВ А. С. — Изв. АН Уз ССР, сер. физич., 1970, 6, 54.
1406. SAFAROV V. L., SHLIMAK I. S., TITKOV A. N. — Phys. Stat. Sol., 1970, 41, 439.
1407. ГРИГОРЬЕВ В. К. и др. — ФТП, 1970, 4, 116.
1408. БРЫСКИН В. А., ЗЕМСКОВ В. С. — ФТП, 1970, 4, 791.
1409. БАННАЯ В. Ф. и др. — ФТП, 1971, 5, 155.
1410. БАРАНЕНКОВ А. И., ОСИПОВ В. В. — ФТП, 1971, 5, 836.

1411. ШЛИМАК И. С., ЕМЦЕВ В. В. — Письма в ЖЭТФ, 1971, 13, 153.
1412. ШКЛОВСКИЙ Б. И., ЭФРОС А. Л. — ЖЭТФ, 1971, 60, 867.
1413. САФАРОВ В. И., ТИТКОВ А. Н., ШЛИМАК И. С. — ФТП, 1971, 5, 360.
1414. SIEBERT D. — Phys. Stat. Sol. (a), 1971, 5, 415.
1415. BLATT F. Physics of Electronic Conduction in Solids. New York, 1968.
1416. КИТТЕЛЬ Ч. Квантовая теория твердых тел. М., «Наука», 1967.
1417. КИРЕЕВ П. С. Физика поупроводников. М., «Высшая школа», 1969.
1418. GLICKSMAN M. — Progress in Semicond. Phys., 1958, 3, 1.
1419. SODHA M. S. — Progress in Semicond. Phys., 1958, 3, 155.
1420. LAX B. — Rev. Modern, Phys., 1958, 30, 122.
1421. ДАХОВСКИЙ И. В. Автореф. канд. дис. Черновицкий госуниверситет. Черновицы, 1965.
1422. ДАХОВСКИЙ И. В. — ФТТ, 1964, 6, 2032.
1423. БАРАНСКИЙ П. И., КУРИЛО П. М. — ФТТ, 1964, 6, 54.
1424. БАРАНСКИЙ П. И. и др. — УФЖ, 1969, 14, 1566.
1425. БАРАНСКИЙ П. И., ДАХОВСКИЙ И. В., КУРИЛО П. М. — ФТТ, 1964, 6, 3089.
1426. TSIDILKOVSKI I. M., SOKOLOV V. I., KHARUS G. I. Proc. Inst. Conf. Phys. Semicond. Paris, 1964, p. 387.
1427. SHOGENJI K. — J. Phys. Soc. Japan, 1966, 21, 110.
1428. БАБИЧ В. М., БАРАНСКИЙ П. И. — ФТП, 1967, 1, 1029.
1429. БАРАНСКИЙ П. И. и др. — УФЖ, 1970, 15, 623.
1430. BARANSKII P. I., DAKHOVSKII I. V. — Phys. Stat. Sol., 1966, 15, 57.
1431. БАРАНСКИЙ П. И. и др. — ФТП, 1971, 5, 760.
1432. БАРАНСКИЙ И. П., БАБИЧ В. М., ДАХОВСКИЙ И. В. УФЖ, 1969, 14, 343.
1433. БАРАНСКИЙ П. И., ДАХОВСКИЙ И. В., КУРИЛО П. М. — ФТП, 1967, 1, 178.
1434. BABICH V. M., BARANSKII P. I., DAKHOVSKII I. V. — Phys. Stat. Sol., 1966, 33, 879.
1435. KRAG W. E., BROWN M. C. — Phys. Rev., 1964, 134, A779.
1436. KRAG W. E. — Phys. Rev., 1960, 118, 435.
1437. БАРАНСКИЙ П. И., БАБИЧ В. М. — ФТТ, 1966, 8, 397.
1438. БАБИЧ В. М., и др. — УФЖ, 1969, 14, 418.
1439. HERRING C., GEBALLE T. H., KUNZLER J. — Bell. Syst. Techn. Journ., 1959, 38, 657.

1440. БАРАНСКИЙ П. И., БАЙДАКОВ В. В., ДАХОВСКИЙ И. В. — ФТП, 1971, 5, 1553.
1441. BARANSKII P. I., BAIDAKOV V. V., DAKHOVSSKII I. V. — Phys. Stat. Sol., 1971, 46, 785.
1442. КОНСТАНТИНОВ О. В., ПЕРЕЛЬ В. И. — ЖЭТФ, 1960, 38, 161.
1443. AIGRAIN P. Proc. Intern. Conf. Semicond. Phys. Prague, 1960: Prague, 1961, p. 224.
1444. БРАЗИС Р. С., ПОЖЕЛА Ю. К., ТОЛУТИС Р. Б.—Лит. физ. сб., 1970, 10, 391, 401.
1445. ПОЖЕЛА Ю. К., ТОЛУТИС Р. Б. — ФТП, 1970, 4, 110.
1446. ПОЖЕЛА Ю. К., РЯУКА В. Л., ТОЛУТИС Р. Б. — Лит. физ. сб., 1971, 11, 57.
1447. POZHELA YU. K., TOLUTIS R. B., RIAUKA V. L. — Phys. Stat. Sol. (b)., 1971, 45, K135.
1448. TOLUTIS R. B., RIAUKA V. L., POZHELA YU. K. — Phys. Stat. Sol., 1970, 42, 551.
1449. FURDYNA J. K. — J. Phys. Soc. Japan, 1966, 21, Suppl. 713.
1450. ПОЖЕЛА Ю. К. Электромагнитные волны в плазме твердого тела. Институт физики полупроводн. Лит. АН, Вильнюс, 1970.
1451. ТОМЧУК П. М., ШЕНДЕРОВСКИЙ В. А. Рассеяние и трансформация волн на флуктуациях в неравновесной плазме полупроводника. ИФ АН УССР, К., 1971.
1452. БАСС Ф. Г., ГУРЕВИЧ Ю. Г. — УФН, 1971, 103, 447.
1453. PALIK E. D., Furdyna J. K. — Rep. on Progress in Phys., 1970, 33, 1193.
1454. HAM F. S. — Phys. Rev., 1955, 100, 1251.
1455. ITO R. — J. Phys. Soc. Japan, 1964, 18, 1604.
1456. ГЕРШЕНЗОН Е. М., ГУРВИЧ Ю. А., СЕРЕБРЯКОВА Н. А. — ФТТ, 1970, 12, 2306.
1457. БОНДАРЬ В. М., САРБЕЙ О. Г., ТОМЧУК П. М. — ФТТ, 1966, 8, 2511.
1458. BEER A. C. ARMSTRONG J. A., GREENBERG J. N. Phys. Rev., 1957, 107, 1506.
1459. ЗАВАДСКИЙ Э. А., КОВРЫЖНЫХ Ю. Т., ФАКИДОВ И. Г., — ФТТ, 1965, 7, 3582.
1460. САМОЙЛОВИЧ А. Г. и др. — ФТТ, 1967, 1, 1007.
1461. VAN WEEREN J. H. P. et. al. — Phys. Stat. Sol., 1968, 27, 225.
1462. ВАШКЕВИЧУС Р. и др. — Лит. физ. сб., 1969, 9, 951.
1463. HEDGCOCK F. T., RANDORF T. W. — Solid Stat. Commun., 1970, 8, 1819.
1464. ЕФИМОВ В., НЕСТЕРОВ В., ЕФИМОВА Р. Ф. — ФТП, 1970, 91.

1465. POEHLER T. O., APPEL J. R. — Phys. Rev., 1970, B1, 3240.
1466. PETERSON R. L. — Phys. Rev., 1970, B2, 4135.
1467. ДЕНЕНЕ М. В., РЕПШАС К. К. — Лит. физ. сб., 1971, 11, 239.
1468. MITIN V. V. — Phys. Stat. Sol. (b), 1972, 49, 125.
1469. LANDAU L. D. — Zs. f. Phys., 1930, 64, 629.
1470. LUTTINGER J. M. — Phys. Rev., 1951, 84, 814.
1471. PEIERLS R. — Zs. f. Phys., 1933, 80, 763.
1472. САМОЙЛОВИЧ А. Г., КОРЕНБЛИТ И. Я. — ЖТФ, 1957, 27, 2673.
1473. KAHN A., FREDERIKSE H. — Solid State. Phys., 1969, 9, 257.
1474. LUTTINGER J. M., KOHN W. — Phys. Rev., 1955, 97, 869.
1475. DINGLE R. B. — Proc. Roy. Soc. (L), 1952, A211, 517.
1476. БЫЧКОВ Ю. А. — ЖЭТФ, 1960, 39, 1401.
1477. KUBO R., HACHITSUME N., MIJAKE S. J. — Sol. St. Phys., 1966, 17, 269.
1478. TITEICA V. S. — Ann. Phys., 1935, 22, 129.
1479. DAVYDOV B., POMERANCHYK J. — J. Phys. (USSR), 1940, 2, 147.
1480. ARGYREV P. N., ADAMS P. N. — Phys. Rev., 1956, 104, 900.
1481. КЛИНГЕР М. И. ВОРОНЮК П. И. — ЖЭТФ, 1957, 33, 77.
1482. ГЛАУБЕРМАН А. Ф., МУЗЫЧУК А. М. — УФЖ, 1958, 3, 178.
1483. KUBO R., HASEGAWA H., HASHITSUME N. Intern. Conf. Electron. Propert. Metals at Low Temperat. Genewa, New York, 1958, p. 163.
1484. НЕЙРИНГЕР Л. ДЖ. Тр. IX Международной конф. по физике полупроводников в Москве, 1968, Л., « Наука », 1969, 2, с. 757.
1485. APPEL J. — Zs. f. Naturforsch, 1956, 11, 892.
1486. BARRIE R. — Proc. Phys. Soc. (L), 1970, B70, 1008.
1487. ARGYRES P. N. — J. Phys. Chem. Solids, 1958, 4, 19.
1488. ARGYRES P. N. — Phys. Rev., 1958, 1115.
1489. ADAMS E. N., HOLSTEIN T. D. — J. Phys. Chem. Solids, 1959, 10, 254.
1490. ARGYRES P. N. — Phys. Chem. Solids, 1959, 12, 89.
1491. ARGYRES P. N. — Phys. Rev., 1960, 117, 315.
1492. ARGYRES P. N. — Phys. Chem. Solids, 1959, 8, 124.
1493. ГУРЕВИЧ В. Л., Фирсов Ю. А. — ЖЭТФ, 1961, 40, 199.
1994. ФИРСОВ Ю. А., ГУРЕВИЧ В. Л., — ЖЭТФ, 1961, 41, 512.

1495. ЭФРОС А. Л. — ФТТ, 1961, 3, 2848.
1496. ГУРЕВИЧ В. Л., ФИРСОВ Ю. А., ЭФРОС А. Л. — ФТТ, 1962, 4, 1813.
1497. MILLER S.C., OMAR M. A. — Phys. Rev., 1961, 123, 74.
1498. ЛАНЬ СИНЬ-ФУ. — Acta Phys. Sinica. 1965, 21, 1015.
1499. GOVIND P. K., MILLER S. C. — Phys. Rev., 1970, B2, 3175.
1500. БАБИЧ В. И. и др. — ФТП, 1971, 5, 587.
1501. БАРАНСКИЙ П. И., БАБИЧ В. М. — ФТП, 1969, 3, 689.
1502. БАРАНСКИЙ П. И., БАБИЧ В. М., ГАЙДУЧЕНКО В. В. — ФТП, 1967, 1, 1271.
1503. LOVE W. F., WEI W. F. — Phys. Rev., 1961, 123, 67.
1504. BABICH V. M. et. al. — Phys. Stat. Sol. (a), 1971, 8, K35.
1505. КОЛЬМ Г. У., ФРИМАН А. — УФН, 1966, 88, 703.
1606. САХАРОВ А. Д., — УФН, 1966, 88, 725.
1507. БИТТЕР Ф. — УФН, 1966, 88, 735.
1508. SOMMERFELD A. — Zs. Phys., 1928, 47, 43.
1509. ЗЫРЯНОВ П. С., ГУСЕВА Г. И. — УФН, 1968, 95, 565.
1510. HERRING C., GEBALLE T. H., KUNZLER J. E. — Phys. Rev., 1958, 111, 36.
1511. АМИРХАНОВ Х. И. и др. — Изв. АН СССР, сер. физич., 1956, 20, 1519.
1512. БАШИРОВ Р. И., ЦИДИЛЬКОВСКИЙ И. М. — ЖТФ, 1956, 26, 2195.
1513. ERDMAN J., SCHULTZ H., APPEL J. — Zs. f. Naturforsch., 1957, 12a, 171.
1514. STEELE M. C. — Phys. Rev., 1957, 107, 81.
1515. МОЧАН И. В., ОБРАЗЦОВ Ю. Н., КРЫЛОВА Т. В. — ЖТФ, 1963, 27, 242.
1516. ERDMAN J. — Zs. f. Naturforsch., 1958, 13a, 650.
1517. GEBALLE T. H., HERRING C., KUNZLER J. E. — J. Phys. Chem. Solids, 1959, 8, 347.
1518. METTE H., GARTNER W., LOSCOE C. — Phys. Rev. Lett., 1959, 3, 196; Phys. Rev., 1959, 115, 537.
1519. ОБРАЗЦОВ Ю. Н., МОЧАН И. В., СМИРНОВА Т. В. — ФТТ, 1960, 2, 830.
1520. PURI S. M., GEBALLE T. H. — Phys. Rev. Lett., 1962, 9, 378.
1521. ДАХОВСКИЙ И. В. — ФТТ, 1963, 5, 3020.
1522. GUSEVA G. I., ZYRYANOV P. S. — Phys. Stat. Sol., 1965, 8, K85.
1523. SAMOILOVICH A. G., BUDA I. S., DAKHOVSKII I. V. — Phys. Stat. Sol., 1967, 23, 229.
1524. БУДА И. С. — ФТП, 1969, 3, 767.
1525. АСКЕРОВ Б. М. — ФТП, 1970, 4, 800.
1526. САМОЙЛОВИЧ А. Г., БУДА И. С. — В сб.: Низкотем-

пературные термоэлектрические материалы. Кишинев, 1970, 56.
1527. ЕРЕЖЕПОВ М. — ФТП, 1971, 5, 815.
1528. GRABNER L. — Phys. Rev., 1960, 117, 689.
1529. GUREVICH L. — Phys. (USSR), 1945, 9, 477.
1530. ГУРЕВИЧ Л. — ЖЭТФ, 1946, 16, 193.
1531. HERRING C. — Phys. Rev., 1953, 92, 857.
1532. FREDERIKSE H. P. R. — Phys. Rev., 1953, 91, 491.
1533. HERRIN C., GEBALLE T. H., KUNZLER J. E. — Bell. Syst. Techn. Journ., 1958, 38, 229.
1534. SAMOILOVICH A. G., BUDA I. S. — Phys. Letters, 1968, 28A, 408.
1535. БУДА И. С. Автореф. канд. дис. Черновицкий госуниверситет, Черновицы, 1969.
1536. RYDER E. J., SHOCKLEY W. — Phys. Rev., 1951, 81, 139.
1537. RYDER E. J. — Phys. Rev., 1953, 90, 766.
1538. GUNN J. B. — J. Electronics, 1956, 2, 87; Progr. in Semicond, 1957, 2, 213.
1539. ARTHUR J., GIBSON A. F., GRANVILLE J. N. — J. Electronics, 1956, 2, 145.
1540. KOENIG S. H. — Proc. Phys. Soc., 1959, 73, 959.
1541. PRIOR A. C. — J. Phys. Chem. Sol., 1959, 12, 175.
1542. BRAY R., BROWN D. M. Proc. Intern. Conf. Semicond. Phys. Prague, 1960: Prague, 1961, p. 82.
1543. ВЕБРА И. А., ПОЖЕЛА Ю. К. Труды АН Лит. ССР, сер. 2, 1961, 25.
1544. MENDELSON K. S., BRAY R. — Proc. Phys. Soc., 1957, B70, 899.
1545. CONWELL E. M. — Phys. Rev., 1964, 135, 1138.
1546. КОНВЕЛЛ Э. Кинетические свойства полупроводников в сильных электрических полях. М., «Мир», 1970.
1547. PARANJAPE V. V., ALBA E. — Proc. Phys. Soc., 1965, 84, 345; 1965, 85, 945.
1548. BLOETEKJAER K. — Phys. Letters (Netherlands), 1967, 24A, 15.
1549. HILLBRAND H., KRANSER D., ZIMMERL O. — Phys. Stat. Sol., 1970, 42, K75.
1550. SODHA M. S., EASTMAN P. C. — Phys. Rev., 1958, 110, 1314.
1551. SHOCKLEY W. — Bell. Syst. Techn. J., 1951, 30, 990.
1552. STRATTON R. — Proc. Roy. Soc., 1958, A246, 406.
1553. MORGAN T. — Bull. Am. Phys. Soc., 1959, 2, 265.
1554. CONWELL E. M. — J. Phys. Chem. Solids, 1959, 8, 239.
1555. NAG B. R., DAS P., PARIA H. — Proc. Phys. Soc., 1963, 81, 736; 1963, 82, 728.

1556. MATZ D., GARCIA-MOLINER F. — Phys. Stat. Sol., 1964, 5, 495.
1557. BUDD H. F. — Phys. Rev., 1965, 140, 2170.
1558. NAG B. R., PARIA H. — Phys. Rev., 1966, 150, 632.
1559. SASAKI W., SCHIBUYA M. — J. Phys. Soc. Japan., 1956, 11, 1202.
1560. SASAKI W., SCHIBUYA M., MIRUGUCHI H. — J. Phys. Soc. Japan, 1958, 13, 456.
1561. SASAKI W. et al. — J. Phys. Chem. Solids, 1959, 8, 250.
1562. SCHMIDT-TIEDEMAN K. J. — Phys. Verh., 1960, 9, 150.
1563. JORGENSEN M. H. et al. — Solid State Commun., 1963, 1, 226.
1564. GIBBS W. E. K. — J. Phys. Chem. Solids, 1964, 25, 247.
1565. ASCHE M., BOITSCHENKO B. L., SARBEY O. G. — Phys. Stat. Sol., 1965, 9, 323.
1566. BARRIE R., BURGESS R. R. — Canad. J. Phys., 1962, 40, 1056.
1567. NATHAM M. J. — Phys. Rev., 1963, 130, 2201.
1568. SCHWEITZER D., SEEGER K. — Zs. f. Phys., 1965, 183, 207.
1569. DIENYS V., POZELA YU. K. — Phys. Stat. Sol., 1966, 17, 769.
1570. САРБЕЙ О. Г., БОЙЧЕНКО Б. Л. — УФЖ, 1964, 9, 344.
1571. KÄSTNER P., ROTH E. P., SEEGER K. — Zs. f. Phys., 1965, 187, 359.
1572. CONWELL E. M. — Phys. Rev., 1961, 123, 454.
1573. BUDD H. F. — Phys. Rev., 1963, 131, 1520.
1574. DAS P., NAG B. R. — Proc. Phys. Soc., 1963, 82, 926.
1575. DAS P. — Proc. Phys. Soc., 1965, 86, 387.
1576. NAG B. R., GUHA S. — Phys. Rev., 1966, 148, 885.
1577. NAG B. R., GUHA S. — Proc. Phys. Soc, 1967, 91, 425.
1578. ГРИБНИКОВ З. С., КОЧЕЛАП В. А., МИТИН В. В. — ЖЭТФ, 1970, 59, 1828.
1579. ДЕНИС В. И. ПОЖЕЛА Ю. К. — Лит. физ. сб., 1965, 4, 515.
1580. DAS P. — J. Appl. Phys., 1969, 40, 4206.
1581. ASCHE M., SARBEI O. G. — Phys. Stat. Sol., 1969, 33, 9.
1582. AHMAD S., KHOKLE W. S. — Indian. J. Pure and Appl. Phys., 1969, 7, 270.
1583. SMITH J. E. — Phys. Rev., 1969, 178, 1364.
1584. РАБИНОВИЧ Р. И. — ФТТ, 1970, 12, 577.
1585. ALBERIGI QUARANTA A., CANALI C., OTTAVIANI G. — Appl. Phys. Lett., 1970, 16, 432.

1586. БОРБЛИК В. Л. — ФТП, 1971, 5, 421.
1587. ДАВЫДОВ А. Б., ЖЕЛЯБОВ С. Н. — ФТП, 1970, 4, 1293.
1588. ЩИТОВ В. М. — Уч. зап. Горьковского гос. пед. ин-та, 1970, 123, 213.
1589. ZUCKER J., CONWELL E. M. — Bull. Am. Phys. Soc., 1959, 4, 185.
1590. GIBBS W. K. — J. Appl. Phys., 1962, 33, 3369.
1591. BAYNHAM A. C., PAIGE E. G. S. — Phys. Lett., 1963, 6, 7.
1592. PINSON W. E., BRAY R. — Phys. Rev, 1964, 136, A1449.
1593. РЕПШАС К. и др. — Лит. физ. сб., 1965, 5, 369.
1594. YAMAMOTO R., IKEDA M., SATO H. — J. Phys. Soc. Japan, 1965, 20, 229.
1595. NAG B. R., PARIA H., GUHA S. — J. Appl. Phys., 1966, 37, 2319.
1596. МОВЧАН Е. А., МИСЕЛЮК Е. Г. — ФТП, 1967, 1, 1255.
1597. NAG B. R., PARIA H., GUHA S. — J. Appl. Phys., 1967, 38, 2425.
1598. БЕРЕЗИКОВ Д. Д., БАРАНОВСКИЙ С. Н. Физика и техника полупроводников. Новосибирск, НЭТИ, 1968, с. 50.
1599. NAG B. R., PARIA H., GUHA S. — Phys. Letters, 1968, 26A, 172.
1600. ВОРОБЬЕВ Л. Е., КОТЕЛЬНИКОВА В. Г., СТАФЕЕВ В. И. — ФТП, 1969, 3, 123.
1601. МОВЧАН Е. А. — ФТП, 1969, 3, 494.
1602. МОВЧАН Е. А., МИСЕЛЮК Е. Г. — ФТП, 1969, 3, 671.
1603. ЯМАДА Э., КУРОСАВА Т. Тр. IX. Международн. конф. по физике полупроводников. Л., «Наука», 1969, 2, с. 852.
1604. ВАШКЯВИЧУС Р. А., РЕПШАС К. К. — Лит. физ. сб., 1970, 10, 765.
1605. ВЕСЕЛАГО В. Г., и др. — ФТП, 1970, 4, 1476.
1606. HEINRICH H., LISCHKA K., KRIECHBAUM M. — Phys. Rev., 1970, B2, 2009.
1607. KRIECHBAUM M., HEINRICH H. — J. Phys. Chem. Solids, 1970, 31, 2563.
1608. KAMAL J., SHARMA S. — Canad. J. Phys., 1971, 49, 876.
1609. ВЕСЕЛАГО В. Г., и др. — ФТТ, 1971, 13, 917.
1610. ПУСТОВОЙТ В. И., МУХОРТОВ Ю. П. — Письма в ЖЭТФ, 1971, 13, 211.
1611. ВАШКЯВИЧУС Р. А., КРОТКУС А., РЕПШАС К. — Лит. физ. сб. 1971, 11, 247.

1612. АШЕ М., ЗАВЯЛОВ Ю. Г., САРБЕЙ О. Г. — Письма в ЖЭТФ, 1971, 13, 401.
1613. БАСС Ф. Г. и др. — ФТТ, 1971, 13, 1246.
1614. РЕПШАС К. и др. — ФТТ, 1965, 7, 927.
1615. ВАШКЯВИЧУС Р. А. Автореф. канд. дис. Инст. физики полупроводников АН Лит. ССР, Вильнюс, 1971.
1616. РАБИНОВИЧ Р. И. — ФТТ, 1970, 12, 621.
1617. ГЕРШЕНЗОН Е. М. и др. — ФТП, 1970, 12, 739.
1618. ГЕРШЕНЗОН Е. М. и др. — ФТТ, 1970, 12, 3611.
1619. BAYNHAM A. C. — Solid State Communs, 1965, 3, 253.
1620. ИПАТОВА И. П., КАЗАРИНОВ Р. Ф., СУБАШИЕВ А. В. — ФТТ, 1965, 7, 2129.
1621. KUNÜCHI OHTA. — J. Appl. Phys., 1969, 8, 1546.
1622. HOLM-KENNEDY J. W., CHAMPLIN K. S. — Appl. Phys. Lett., 1970, 16, 46.
1623. БАРАНОВСКИЙ С. Н. и др. — ФТП, 1970, 4, 589.
1624. ASCHE M. — Phys. Stat. Sol., 1970, 41, 67.
1625. ГРОЙС А. Ш. — УФЖ, 1970, 15, 334.
1626. CHAKRAVARTI A. K., DUBEY P. K. — J. Phys. Chem. Sol., 1971, 32, 905.
1627. АШМАНИГАС С. П., РЕПШАС К. К. — Лит. физ. сб., 1970, 10, 413.
1628. КЛИМКА Л. А., ГЛИНЧУК К. Д. — ФТП, 1970, 4, 587.
1629. ЛАЗАРЕВ С. Д., ШЕПЕЛЬСКИЙ Г. А., ЕФРЕМОВА Г. Д. — ФТП, 1970, 4, 419.
1630. АШМОНТАС С. П., РЕПШАС К. К., ПОЖЕЛА Ю. К. — Лит. физ. сб., 1970, 10, 897.
1631. АШМОНТАС С. П., ПОЖЕЛА Ю. К., РЕПШАС К. К. — Лит. физ. сб., 1970, 11, 243.
1643. АШМОНТАС С. П., ПОЖЕЛА Ю. К., РЕПШАС К. К. — Лит. физ. сб., 1971, 11, 451.
1633. OKAMOTO K., NISHIZAWA J., TAKAHASHI K. — J. Appl. Phys., 1965, 36, 3716.
1634. KAGAN M. S., KALASHNIKOV S. G., ZHDANOVA N. G. — Phys. Stat. Sol., 1965, 11, 415.
1635. PERSKY G., BARTELINK D. J. — Phys. Lett., 1969, 28A, 749.
1636. WISBEY H., FIDLEY B. K. — Phys. 1970, C3, 211.
1637. КЛИМКА Л. А., ГЛИНЧУК К. Д. — ФТП, 1970, 4, 673, 1586.
1638. КЛИМКА Л. А., КАЛЬВЕНАС С. П., ПОЖЕЛА Ю. К. — ФТП, 1971, 5, 1003.
1939. ШТЕНБЕК М. — Изв. АН СССР, сер. физ., 1956, 20, 1560.
1640. CONWELL E. M., ZUCKER J. — J. Appl. Phys., 1963, 36, 2192.

1641. KAMAL J., SAWHNEY R. L. — Phys. Stat. Sol., 1970, 37, K93.
1642. ГРИБНИКОВ З. С., МИТИН В. В. — ФТП, 1970, 4, 2232.
1643. BÖER K. W. — Phys. Stat. Sol., 1969, 34, 733.
1644. ГАСЫМОВ Т. М. — ФТП, 1970, 4, 733.
1645. BAUMANN K., KOCEVAR P., KRIECHBAUM M. — J. Phys. Chem. Sol., 1970, 31, 95.
1646. КАРИМОВА И. З., СТАФЕЕВ В. И. — ФТП, 1970, 4, 213.
1647. БАСС Ф. Г., ГУРЕВИЧ Ю. Г., КВИМСАДЗЕ М. Ф. — ФТП, 1970, 4, 446.
1648. МУРАВСКИЙ Б. С., и др. — ФТТ, 1965, 7, 3412.
1649. БОНЧ-БРУЕВИЧ В. Л. — ФТТ, 1966, 8, 356.
1650. БАРЕЙКИС В. А., ПОЖЕЛА Ю. К., МАТУЛЕНЕ И. Б. Тр. IX. Международной конф. по физике полупроводников. Л., « Наука », 1969, 2, 805.
1651. КАСТАЛЬСКИЙ А. А., РЫВКИН С. М. Тр. IX Международной конф. по физике полупроводников. Л., « Наука », 1969, 2, 1010.
1652. КЛИМКА Л. А., КАЛЬВЕНАС С. П., ПОЖЕЛА Ю. К. — ФТП, 1970, 4, 407.
1653. SEEBECK A. — Cilb. Ann., 1823, 73, 115, 430.
1654. PELTIER J. G. — Ann. Chim. Physique, 1834, 56, 371.
1655. THOMSON W. — Phil. Trans., 1856, 3, 661.
1656. BECQUEREL E. — Ann. Chim. Phys., 1823, 23, 135.
1657. MAGNUS A. — Pogg. Ann., 1851, 83, 496; Ann. Chim. Phys., 1855, 34, 105.
1658. BENEDICKS C. — Ann. d. Phys., 1918, 55, 1, 103.
1659. KOCHER G. — Ann. d. Phys., 1955, 16, 210.
1660. WAGENBRETH H. — Ann. d. Phys., 1957, 19, 166.
1661. THOMSON W. — Mathem. and Phys. Paper. 1, Cambr. Univ. Press., 1854.
1662. KEESON W. — Comm. physic Lab. Univ. Leiden, Suppl., 1913, 306, 1.
1663. BORELIUS G. — Physica, 1953, 19, 807.
1664. LATIMER W. — J. Amer. Chem. Soc., 1922, 4, 2136.
1665. EHRENFEST P., RUTGERS A. — Proc. Kon. Acad. Amst., 1929, 32, 698.
1666. ТЕМКИН М. И., ХОРОШИН А. В. — ЖФХ, 1952, 26, 500, 773.
1667. BOLTZMANN L., Wiss. Abhandlungen, 3. Leipzih, 1909.
1668. ONSAGER L. — Phys. Rev., 1931, 37, 405; 1931, 38, 2265.
1669. TOLMANA R., FINE P. — Rev. Mod. Phys., 1948, 20, 51.
1670. PRIGOGINE I. Etude thermodynamique des phénomènes irreversibles. Liège. 1947.
1671. VERSCHAFFELT J. — J. Phys. et rad., 1951, 12, 93.

1672. DE GROOT. Thermodynamics of irreversible Processes. Amsterdam, 1951.
1673. DENBIGH K. D. The Thermodynamics of the Steady State, 1951.
1674. ШТЕНБЕК М., БАРАНСКИЙ П. И. — ЖТФ, 1956, 26, 1373.
1675. ШТЕНБЕК М., БАРАНСКИЙ П. И. — Изв. АН СССР, сер. физич., 1956, 20, 1491.
1676. ШТЕНБЕК М., БАРАНСКИЙ П. И. — ЖТФ, 1956, 26, 683.
1677. БАРАНСКИЙ П. И. — ФТТ, 1961, 3, 1616.
1678. КРИСТЕНСЕН Н. К. — ФТТ, 1960, 2, 2641.
1679. АНСЕЛЬМ А. И., КЛЯЧКИН В. И. — ЖЭТФ, 1952, 22, 297.
1680. JOHNSON V. A., LARK-HOROVITZ K. — Phys. Rev., 1946, 69, 259; 1953, 92, 226.
1681. MIDDELTON A. E., SCANLON W. W. — Phys. Rev. 1953, 92, 219.
1682. FREND P. J., ROTHBERG C. M. — Phys. Rev., 1965, 140, 1007.
1683. DOMENICALI C. A. — J. Appl. Phys., 1957, 28, 749.
1684. АБЛОВА М. С., РЕГЕЛЬ А. Р. — ЖТФ, 1957, 27, 2170.
1685. БАРАНСКИЙ П. И. — ФТТ, 1961, 3, 1786.
1686. GEBALLE T. H., HULL G. W. — Phys. Rev., 1954, 94, 1134.
1687. ЕРЕЖЕПОВ М. — ФТТ, 1964, 6, 2460.
1688. WOLFE R., MOORE R. L. — Bull. Am. Phys. Soc., 1961, 6, 155.
1689. ФИСТУЛЬ В. И., ЧЕРКАС К. В. — ФТТ, 1962, 4, 3288.
1690. FREDERIKSE H. P.R. — Phys. Rev., 1953, 91, 491; 1953, 92, 248.
1691. GEBALLE T. H. — Phys. Rev., 1953, 92, 857.
1692. HERRING C. — Phys. Rev., 1954, 96, 1163.
1693. DRABBLE J. R., GROVES R. D. — Rev. Letters, 1959, 2, 451.
1694. САМОЙЛОВИЧ А. Г., НИЦОВИЧ М. В., НИЦОВИЧ В. М. — УФЖ, 1967, 12, 1214.
1695. SAMOILOVICH A. G., NITSOVICH M. V., NITSOVICH V. M. — Phys. Stat. Sol., 1966, 16, 459.
1696. САМОЙЛОВИЧ А. Г., ПИЛАТ И. М., ПАНКРАТОВА W. К. — ФТП, 1970, 4, 2403.
1697. МАТВЕЕНКО А. В., ШЕНДЕР Е. Ф. — ФТП, 1971, 5, 349.
1698. ИОФФЕ А. Ф. Полупроводниковые термоэлементы. М. — Л., Изд-во АН СССР, 1956.

1699. ИОФФЕ А. Ф., МОЙЖЕС Б. Я., СТИЛЬБАНС Л. С. — ФТТ, 1960, 2, 2834.
1700. ИОФФЕ А. Ф. и др. Термоэлектрическое охлаждение. М. — Л., Изд-во АН СССР, 1956.
1701. КОЛЕНКО Е. А., СТИЛЬБАНС Л. С. Термоэлектрические холодильники. — В сб.; Полупроводники в науке и технике. Изд-во АН СССР, 1958, 2.
1702. ИОФФЕ А. Ф. и др. — Холод. техника, 1956, 1, 62.
1703. ИОРДАНИШВИЛИ Е. К., СТАВИЦКАЯ Т. С., СТИЛЬБАНС Л. С. — Изв. АН СССР, сер. физич., 1956, 20, № 1.
1704. ИОРДАНИШВИЛИ Е. К., СТИЛЬБАНС Л. С. — ЖТФ, 1956, 26, 945.
1705. ИОФФЕ А. В. и др. — ДАН СССР, 1956, 106, 6.
1706. РЫВКИН С. М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. М., ГИ ФМЛ, 1963.
1707. ДАВЫДОВ Б. И. — ЖТФ, 1937, 7, 2212.
1709. РЫВКИН С. М. — ЖЭТФ, 1950, 20, 139.
1709. ТОЛСТОЙ Н. А., ФЕФИЛОВ П. П. — УФН, 1950, 41, 44.
1710. ДАВЫДОВ Б. И. — ЖЭТФ, 1939, 9, 451.
1711. MOTT N., GURNEY R. Electronic Processes in Ionic Crystals. Oxford, 1948.
1712. PRINCE M. B. — Phys. Rev., 1954, 93, 1204.
1713. ЛАШКАРЕВ В. Е. — ДАН СССР, 1950, 73, 929; Изв. АН СССР, сер. физич., 1952, 16, 186.
1714. РЫВКИН С. М. — ЖТФ, 1954, 24, 2136.
1715. ЛАШКАРЕВ В. Е. — ЖЭТФ, 1948, 18, 953.
1716. РАШБА Э. И. — ЖТФ, 1956, 26, 1415.
1717. SHOCKLEY W., SPARKS M., TEAL G. — Phys. Rev., 1951, 83, 151.
1718. SPENKE E. Elektronische Halbleiter. Springer — Verlag. Berlin (Cöttingen) Heidelberg, 1955.
1719. BARDEEN J. — Phys. Rev., 1947, 71, 717.
1720. ПИКУС Г. Е. Контактные явления. — В сб.: Полупроводники в науке и технике. М. — Л., Изд-во АН СССР, 1957, 1, с. 148.
1721. SHOCKLEY W. — Bell. Syst. Techn. Journ. 1949, 28, 435.
1722. HENISCH H. Metal Rectifiers. Oxford, 1949.
1723. ARTHUR J. B. et al. — Proc. Phys. Soc., 1955, B68, 43.
1724. ARTHUR J. B., GIBSON A. G., GUNN J. B. — Proc. Phys. Soc., 1956, B69, 697, 705.
1725. GUNN J. B. — J. Electron. Control, 1958, 4, 17.
1726. ШАЙВ ДЖ. Н. Физические свойства и конструкции полупроводниковых приборов. М. — Л., Госэнергоиздат, 1963.
1727. ТИХОНОВ Ю. Н. Технология изготовления германиевых

и кремниевых диодов и триодов. М. — Л., «Энергия», 1964.
1728. ФЕДОТОВ Я. А. Основы физики полупроводниковых приборов. М., «Советское радио», 1964.
1729. КОЛОСОВ А. А., ГОРБУНОВ Ю. И., НАУМОВ Ю. Е. Полупроводниковые твердые схемы. М., «Советское радио», 1965.
1730. CHOW W. Principles of Tunnel Diode Circuits. New York, 1964.
1731. ТХОРИК Ю. А. Переходные процессы в импульсных полупроводниковых диодах. К., «Техніка», 1966.
1732. СТЕПАНЕНКО И. П. Основы теории транзисторов и транзисторных схем. М., «Энергия», 1967.
1733. ЯКОВЛЕВ В. Н. Импульсные генераторы на транзисторах. К., «Техніка». 1968.
1734. ТРАНЗИСТОРЫ. Под ред. Бергельсона И. Г. М., «Советское радио», 1968.
1735. ПАСЫНКОВ В. В., ЧИРКИН Л. К., ШИНКОВ А. Д. Полупроводниковые приборы. М., «Высшая школа», 1966.
1736. HALL R. — Proc. JEEE, 1959, 106B, 923.
1737. SHULMAN R. G., WYLUDA B. J. — Phys. Rev., 1956, 102, 1455.
1738. РЖАНОВ А. В. — ЖТФ, 1956, 26, 1389.
1739. RANSOM P., ROSE F. — Proc. Phys. Soc., 1954, 67, 648.
1740. OKADA J. — J. Phys. Soc., Japan, 1957, 12, 741.
1741. ГЛИНЧУК К. Д., МИСЕЛЮК Е. Г., ФОРТУНАТОВА Н. Н. — ЖТФ, 1957, 27, 2666.
1742. ЛАШКАРЕВ В. Е. и др. — ЖТФ, 1957, 27, 2437.
1743. ГЛИНЧУК К. Д., МИСЕЛЮК Е. Г., Фортунатова Н. Н. — ЖТФ, 1957, 27, 2451.
1744. ГЛИНЧУК К. Д., МИСЕЛЮК Е. Г., ФОРТУНАТОВА Н. Н. — ЖТФ, 1958, 28, 1053.
1745. BROWN D. — J. Electron. Control, 1958, 4, 341.
1746. WERTHEIM G. K. — Phys. Rev., 1959, 115, 34; Phys. Rev. Lett., 1959, 3, 116.
1747. ГЛИНЧУК К. Д., МИСЕЛЮК Е. Г. ФОРТУНАТОВА Н. Н. — УФЖ, 1959, 4, 207.
1748. АЛЕКСЕЕВ В. Г., КАРПОВА И. В., КАЛАШНИКОВ С. Г. — ФТТ, 1959, 1, 529.
1749. КАЛАШНИКОВ С. Г., ТИССЕН К. П. — ФТТ, 1959, 1, 545.
1750. ЖДАНОВА Н. Г., КАЛАШНИКОВ С. Г., МОРОЗОВ А. И. — ФТТ, 1959, 1, 535.
1751. МЕДНИКОВ А. К., — ФТТ, 1960, 2, 235.
1752. SOMMERS H. S. — Phys. Rev., 1961, 124, 1101.

1753. КАРПОВА И. В., АЛЕКСЕЕВА В. Г., КАЛАШНИКОВ С. Г. — ФТТ, 1962, 4, 634.
1754. ЖДАНОВА Н. Г., КАГАН М. С., КАЛАШНИКОВ С. Г.— ФТТ, 1966, 8, 774.
1755. БЕСФАМИЛЬНАЯ В. А., ОСТРОБОРОДОВА В. В. — ФТП, 1969, 3, 21.
1756. КАУФМАН С. А., КУЛИКОВ К. М., ЛИХТМАН Н. П. — ФТП, 1970, 4, 129.
1757. SLATTER J. A. G. — Phys. Stat. Sol., 1970, 40, 31.
1758. WENAAS H. P. et al. — J. Appl. Phys., 1971, 42, 2893.
1759. ПУСТОВОЙТ А. К. — ФТП, 1971, 5, 890.
1760. ГЛИНЧУК К. Д. Автореф. докт. дис. ИП АН УССР, К, 1971.
1761. КЛИМКА Л. А. Автореф. канд. дис. Институт физики полупроводников Лит. АН Вильнюс, 1971.
1762. OKADA J. — J. Phys. Soc. Japan, 1955, 10, 1110.
1763. HASIGUTI R. R., MATSUURA E. — J., Phys. Soc. Japan., 1957, 12, 1347.
1764. KOBUS A. — Elektronika, 1958, 4, 141.
1765. LOGAN R. A., SCHWARTZ M. — Phys. Rev., 1964, 96, 46.
1766. ОСТРОБОРОДОВА В. В., КАЛАШНИКОВ С. Г. — ЖТФ, 1955, 25, 1168.
1767. МАШОВЕЦ Т. В., РЫВКИН С. М. — ЖТФ, 1957, 27, 238.
1768. СМИРНОВ Л. С., ВАВИЛОВ В. С. — ЖТФ, 1957, 27, 427.
1769. БЕЛЯЕВ А. Д. Автореф. канд. дис. ИП АН УССР, К., 1964.
1770. CURTIS O. L., CLELAND J. W. — Bull. Am. Phys. Soc., 1958, 3, 14.
1771. CURTIS O. L., CRAWFORD J. H. — Phys. Rev., 1961, 124, 1731.
1772. SROUR J. R., CURTIS O. L. — Phys. Rev., 1970, 2B, 4977.
1773. ASCARELLY G. — Phys. Rev., 1961, 124, 1321; 1962, 127, 167.
1774. БОНЧ-БРУЕВИЧ В. Л. — ФТТ, 1962, 4, 298.
1775. GUNN J. B. — Proc. Phys. Soc., 1953, 66B, 330.
1776. BENOITALA GUILLAUME. — C. r. Acad. Sci., 1956, 245, 704.
1777. NEWMAN R. — Phys. Rev. 1957, 105, 1715.
1778. BRILL P. H., SCHWARTZ R. F. — Phys. Rev. Lett., 1958, 1, 302; Phys. Rev., 1958, 112, 330.
1779. HAYNES J. R., LAX M., FLOOD W. F. — J. Phys. Chem. Sol., 1959, 8, 392.
1780. BENOITALA GUILLAUME C. — Ann. Phys. (France), 1959, 4, 1187.

1781. KÖENIG S. H., BROWN R. D. — Phys. Rev., Lett., 1960, 4, 170.
1782. ПОКРОВСКИЙ Я. Е., СВИСТУНОВА К. И. — ФТП,1970, 4, 491.
1783. РЫВКИН С. М., ФИЛИМОН И. М., ШРЕТЕР Ю. Г. — ФТП. 1971, 5, 1212.
1784. КАМИНСКИЙ А. С., ПОКРОВСКИЙ Я. Е., СВИСТУНОВА К. М. — ФТП, 1970, 4, 1896.
1785. КИКОИН И. К., КОЗЫРЕВ Ю. П. — ЖЭТФ, 1963, 45, 1393.
1786. АЛЕКСЕЕВ А. С. и др. — Письма в ЖЭТФ, 1970, 12, 203.
1787. PANKOVE J. I. — Phys. Rev. Lett., 1960, 4, 20.
1788. КАСТАЛЬСКИЙ А. А., КРУГЛИКОВА Л. Н. — ФТТ, 1966, 8, 3177.
1789. OSTROWSKI L. J., SOSNOWSKI L. — Bull. Pol. Acad. Sci., 1954, 3, 392.
1790. PINCHERLE L. — Proc. Phys., Soc., 1955, 68B, 319.
1791. SCLAR N., BURSTEIN E. — Phys. Rev., 1955, 98, 1757.
1792. БОНЧ-БРУЕВИЧ В. Л. — ФТТ, 1959, 1, 1076.
1793. БОНЧ-БРУЕВИЧ В. Л. — ФТТ, 1963, 5, 2717.
1794. КАЛАШНИКОВ С. Г. Труды Международной Пражской конференции по физике полупроводников в 1960 г. Прага, 1961, с. 241.
1795. LAX M. — Phys. Rev., 1960, 119, 1502.
1796. HARMAN D. — Phys. Rev., 1964, 134A, 250.
1797. ГЛИНЧУК К. Д. — В сб.: Актуальные вопросы физики полупроводников и полупроводниковых приборов. Вильнюс, 1969, с. 99; в сб.: Полупроводниковая техника и микроэлектроника. К., «Наукова думка», 1972, вып. 7.
1798. HAYNES J. R., HORNBECK J. A. — Phys. Rev., 1953, 90, 152.
1799. ZUCKER J., CONWELL E. M. — J. Phys. Chem. Solids, 1962, 23, 1549.
1800. РЖАНОВ А. В., ПАВЛОВ Н. М., СЕЛЕЗНЕВА М. А. — ЖТФ, 1958, 28, 2645.
1801. РЖАНОВ А. В. — ФТТ, 1959, 1, 522.
1802. КАЛАШНИКОВ С. Г., ТИССЕН К. П. — ФТТ, 1959, 1, 1754.
1803. BROWN R. A., BURNS M. L. — Phys. Letters, 1970, A32, 513.
1804. CURTIS O. L. — J. Appl. Phys. 1970, 41, 5297.
1805. KURTZ A. D., KULIN S. A., AUERBACH B. L. — J. Appl. Phys., 1956, 27, 1287.
1806. HOGARTH C. A., HOYLAND P. J. — J. Electron and Control., 1958, 4, 60.
1807. PULTORAK J., SWIDERSKI J.—Electronics, 1966, 14, 49.

1808. KEYES R. J., MAPLE T. G. — Phys. Rev., 1954, 94, 1416.
1809. McKELVEY J. P., LONGINI R. L. — J. Appl. Phys., 1954, 25, 634.
1810. WEISER K. — J. Appl. Phys., 1957, 28, 271.
1811. КАЛЬВЕНАС С. П., ПОЖЕЛА Ю. К. — ФТТ, 1965, 7, 3512.
1812. KAMARINOS G., CHOVET A. — C. r. Acad. Sci., 1970, 270, B1163.
1813. БЕСФАМИЛЬНАЯ В. А., ОСТРОБОРОДОВА В. В. — ФТП, 1969, 3, 136.
1814. КАЦИТАДЗЕ А. П., КАЧИШВИЛИ З. С., МОРОЗОВА В. А. — ФТП, 1970, 4, 1732.
1815. КОВАРСКИЙ В. А., ЧАЙКОВСКИЙ И. А. — ФТТ, 1965, 7, 2505.
1816. ВРАНА М., КУРОВА И. А., МАТСУРОВА Л. Г. — ФТП, 1971, 5, 43.
1817. CURTIS O. L. — J. Appl. Phys., 1968, 39, 3109.
1818. SROUR J. R., CURTIS O. L. — Radiation Effects, 1971, 8, 183.
1819. FAN H., NAVON D., GEBBIE H. — Physica, 1954, 20, 855.
1820. BATTEY J. F., BAUM R. M. — Phys. Rev., 1955, 98, 923; 1955, 100, 1634.
1821. PELL E. M. — Phys. Rev., 1955, 98, 1536.
1822. АДИРОВИЧ Э. И., ГУРО Г. М., КУЛЕШОВ В. Ф. — ЖЭТФ, 1956, 31, 261.
1823. RIDUNT M. S. Rep. Meet. Semicond. Phys. Soc. 33-37. London, 1956.
1824. KÖENIG S. H. — Phys. Rev., 1958, 110, 988.
1825. GOLDSTEIN S., MEETE H., GÄRTNER W. — J. Phys. Chem. Sol., 1959, 8, 78.
1826. GLINCHUK K. D., LITOVCHENKO N. M., LINNIK G. F.— Phys. Stat. Sol., 1970, 42, K171.
1827. BONCH-BRUEVICH V. L., LANDSBERG E. G. — Phys. Stat. Sol., 1968, 29, 9.
1828. SCHIBLY E., MILNES A. G. — Materials Sci. and Eng., 1968, 2, 229.
1829. LARK-HOROVITZ K., MEISSNER K. W. — Phys. Rev., 1949, 76, 1530.
1830. BRIGGS H. B. — Phys. Rev., 1950, 77, 287.
1831. RANK D., GRONEMEYER D. — Phys. Rev., 1953, 90, 203.
1832. COLLINS R. J. THESIS, Purdue University, Lafayette, Indiana, 1953.
1833. DUNLAP W. G., WATTERS R. L. — Phys. Rev. 1953, 92, 1396.
1834. SPITZER W. G., FAN H. Y. — Phys. Rev., 1957, 106, 882.

1835. RANK D., BENNETT H., GRONEMEYER D. — J. Opt. Soc. Am., 1954, 44, 13.
1836. MOSS T., Optical Properties of Semiconductors. London, 1959.
1837. BRIGGS H. B. — Phys. Rev. 1950, 77, 287.
1838. LUKEŠ F. — Чехослов. физ. журн. 1958, 8, 253., 491.
1839. SALZBERG C. D., VILLA J. J. — J. Opt. Soc. Am., 1958, 48, 579.
1840. КОРНФЕЛЬД М. И., — ФТТ, 1960, 2, 48.
1841. BENEDICT T. S., SHOCKLEY W. — Phys. Rev., 1953, 89, 1152; 1953, 91, 207.
1842. BENEDICT T. S. — Phys. Rev., 1953, 91, 1565.
1843. GOLDEY J. M., BROWN S. C. — Phys. Rev., 1955, 98, 1192, 1761.
1844. D'ALTROY F. A., FAN H. Y. — Phys. Rev., 1956, 103, 1671.
1845. FUKUROI T., YAMAGATAj K. — Sci. Rep. Res. Inst., 1959, 11, 285.
1846. BRATTAIN W. H., BRIGGS H. B. — Phys. Rev., 1949, 75, 1705.
1847. JOHNSON E. J., SPITZER W. G. — Phys. Rev., 1954, 94, 1415.
1848. ARCHER R. J. — Bull. Am. Phys. Soc., 1957, 2, 387.
1849. ВАВИЛОВ В. С., ГИППИУС Л. А., ГОРШКОВ М. М. — ЖТФ, 1958, 28, 254.
1850. КОСТЫШИН М. Т. — Оптика и спектроскопия, 1958, 5, 312.
1851. PHILIPP H. R., TAFT E. A. — Phys. Rev. Lett., 1959, 2, 182; Phys. Rev., 1959, 113, 1002.
1852. NAGATA J. ET AL. — J. Phys D., Appl. Phys., 1970, 3, 1305.
1853. ABRAHAM A., TAUC J., VELLICKY B. — Phys. Stat. Sol., 1963, 3, 767.
1854. FAN H. Y. — Rep. Progr. Phys., 1956, 19, 107.
1855. BARDEEN J., BLATT F. J., HALL H. — In: Photoconductivity Conference held at Atlantic City. Nov. 4 — 6. R. G. Brockenringe et al. Eds., John Woley, N.Y., 1954, p. 146.
1856. HALL L. H., BARDEEN J., BLATT F. J. — Phys. Rev., 1954, 95, 559.
1857. DASH W. C., NEWMAN R. — Phys. Rev., 1955, 99, 1151.
1858. MACFARLANE G. G., ROBERTS V. — Phys. Rev., 1955, 97, 1714; 1955, 98, 1865.
1859. MACFARLANE G. G. et al. — Phys. Rev., 1957, 108, 1377.
1860. MC LEAN T. P. — Progr. Semiconductors 1960, 5, 53.
1861. ELLIOT R. J. Polarons and Excitons (Eds. C. G. Kuper and G. D. Whitfield) Oliver and Boyd, Edinburg. 1963, p. 296.

1862. ТАУЦ Я. — УФН, 1968, 94, 501.
1863. ZWERDLING S., ROTH L. M., LAX B. — Bull. Am. Phys. Soc. Ser II, 1958, 3, 128.
1864. MACFARLANE G. G. et al. — J. Phys. Chem. Soc., 1959, 8, 388.
1865. ZWERDLING S., ROTH L., LAX B. — J. Phys. Chem. Sol., 1959, 8, 397.
1866. BUTTON K. J. et al. — Phys. Rev. Lett., 1959, 2, 161.
1867. MACIARIANE G. G. et al. — Proc. Phys. Soc., 1958, 71, 863.
1868. АСНИН В. М., РОГАЧЕВ А. А. — Письма в ЖЭТФ, 1969, 9, 415.
1869. САФАРОВ В. И., ТИТКОВ А. Н., ШЛИМАК И. С. — ФТП, 1971, 5, 771.
1870. МОНЗОН Б. С. и др. — ФТП, 1970, 4, 1723.
1871. АСНИН В. М., РОГАЧЕВ А. А., САБЛИНА Н. И. — ФТП, 1970, 4, 808; 1971, 5, 802.
1872. KOHN W. Solid State Physics, F. Seitz, D. Turnbull, Eds., vol. 5, Acad. Press. N.Y., 1958, p. 257.
1873. LAX M., BURSTEIN E. — Phys. Rev., 1955, 100, 592.
1874. NEWMAN R. — Phys. Rev., 1956, 103, 103.
1875. KAISER W., KECK P. H., LANGE C. F. — Phys. Rev., 1956, 101, 1264.
1876. KAISER W., KECK P. H. — J. Appl. Phys., 1957, 28, 882.
1877. HROSTOWSKI H. J., KAISER W. — Phys. Rev., 1957, 107, 966.
1878. BABICH V. M., BARANSKII P. I., SHERSHEL V. A. — Phys. Stat. Sol., 1970, 42, K23.
1879. SCLAR N. — Bull. Am. Phys. Soc., 1957, 2, 135.
1880. АРАИ Т., ШИМИЗУ Х., КУДО К., Тр. IX Международной конф. по физике полупроводников. М. — Л., «Наука», 1969., с. 172.
1881. PANKOVE J. I. — Bull. Am. Phys. Soc., 1961, 6, 155, 303.
1882. HAAS C. — Phys. Rev. Lett., 1962, 8, 85.
1883. FOWLER A. B., HOWARD W. E., BROCK G. E. — Phys. Rev. Lett., 1962, 9, № 6, A6.
1884. FISHER P., FAN H. Y. — Phys. Rev. Lett., 1959, 2, 456; Bull. Am. Phys. Soc., 1959, 4, 145.
1885. СИДОРОВ В. И., СУШКО Т. Е., ШУЛЬМАН А. Я. — ФТТ, 1966, 8, 2022.
1886. ROSMAN R. — Optics Communications, 1969, 1, 73.
1887. STAFLIN T. — J. Phys. Chem. Sol., 1969, 30, 1673.
1888. БАРНИК М. И. и др. — ФТП, 1971, 5, 106.
1889. ДЕМИШИНА А. И., и др. — ФТП, 1970, 4, 428.
1890. POMERANTZ M. — J. Phys. Soc., Japan, 1970, 29, 140.
1891. MEYER H. J. G. — Phys. Rev., 1958, 112, 298.

1892. VISVANATHAN S. — Phys. Rev., 1960, 120, 379.
1893. BRIGGS H. B., FLETCHER R. C. — Phys. Rev., 1952, 87, 1130.
1894. KAISER W., COLLINS R. J., FAN H. Y. — Phys. Rev., 1953, 91, 230, 1380.
1895. FAN H. Y. et al. — Phys. Rev., 1956, 101, 566.
1896. BRIGGS H. B., FLETCHER R. C. — Phys. Rev., 1953, 91, 1342.
1897. NEWMAN R. — Phys. Rev., 1954, 96, 1188.
1898. JAUMAN J., KESSLER R. — Zs. f. Naturforsch., 1954, 9a, 476; 1956, 11a, 387.
1899. KESSLER R. — Zs. f. Naturforsch., 1965, 11a, 763.
1990. NEWMAN R., TYLER W. — Phys. Rev., 1957, 105, 885; Bull. Am. Phys. Soc., 1956, 1, 49.
1901. DESVIGNES F. — C.r. Acad., Sci., 1958, 246, 1824.
1902. ROSENBERG R., LAX M. — Phys. Rev. Lett., 1958, 1, 349; Phys. Rev., 1958, 112, 843.
1903. HULDT L., STAFLIN T. — Phys. Rev. Lett., 1958, 1, 236.
1904. MEYER H. J. G. — J. Phys. Chem. Sol., 1959, 8, 264.
1905. УХАНОВ Ю. И. — ФТТ, 1959, 1, 363.
1906. СТРЕЛЬЦОВ Л. Н., ТИТОВ В. В. — ФТП, 1970, 4, 715.
1907. DIMITROV M. D., DIMITROVA M. M. Int. Cent. Theor. Phys. Int. Atom. Energy Agency (Repr.), 1970, N° 87, p. 11.
1908. ВАЛОВ П. М. и др. — ЖЭТФ, 1970, 59, 1919.
1909. ЗУБОВ Б. В. и др. — ФТП, 1971, 5, 636.
1910. ГРИНБЕРГ А. А., БРЫНСКИХ Н. А. — ФТП, 1971, 5, 1271.
1911. СУГАКОВ В. И. — ФТП, 1971, 5, 984.
1912. FILINSKI J. Festkörperphysik und Physik Leucthstoffe Berlin, Acad. — Verlag, 1958, 59, Phys. Rev., 1957, 107, 1193.
1913. ВАСИЛЬЕВА М. А. и др. — ФТП, 1967, 1, 439.
1914. JOHNSON F. A. — Proc. Phys. Soc., 1959, 73, 265.
1915. SHOCKLEY W. — Phys. Rev., 1953, 90, 491.
1916. DRESSELHAUS G., KIP A. F., KITTEL C. — Phys. Rev., 1953, 92, 827; 1954, 95, 568.
1917. LAX B. et al. — Phys. Rev., 1953, 93, 1418.
1918. DEXTER R. N. et al. — Phys. Rev., 1954, 95, 557, 597.
1919. KOHN M., LUTTINGER H. M. — Phys. Rev., 1954, 96, 529.
1920. FLETCHER R. C., JAGER W. A., MERRITT P. R. — Phys. Rev., 1955, 100, 747.
1921. DRESSELHAUS G., KIP A. F., KITTEL G. — Phys. Rev., 1955, 98, 368.
1922. LUTTINGER J. M., GOODMAN R. R. — Phys. Rev., 1955, 100, 673; 1956, 102, 1030.

1923. DEXTER R. N., ZEIGER H. J., LAX B. — Phys. Rev., 1956, 104, 637.
1924. ЛАЗУКИН В. Н. — УФН, 1956, 59, 553.
1925. GOLD L., BULLIS W. M., CAMPBELL R. A. — Phys. Rev., 1956, 103, 1250.
1926. ZWERDLING S. et al. — Bull. Am. Phys. Soc., 1956, 1, 299.
1927. ДОРФМАН Я. Г., ЛАЗУКИН В. Н. — УФН, 1957, 61, 133.
1928. DON C. KELLY, MARGENAN H., BROWN S. C. — Phys. Rev., 1957, 108, 1367.
1929. KUN A. Ф. — Изв. АН СССР, сер. физич., 1957, 21, 821.
1930. BAGGULEY D. M. S., POWELL J. A., TAYLOR D. J. — Proc. Phys. Soc. (L), 1957, 70, 759.
1931. ZEIGER H. J., LAX B., DEXTER R. N. — Phys. Rev., 1957, 105, 495.
1932. GOODMAN R. R. — Bull. Am. Phys. Soc., 1957, 2, 170.
1933. DOUSMANIS G. C. — Phys. Rev. Lett., 1958, 1, 55.
1934. DOUSMANIS G. C. et al. — Phys. Rev. Lett., 1958, 1, 404.
1935. DOSE-INNES A. G. — Sci. News., 1958, 50, 25; Proc. Phys. Soc., 1958, 72, 514.
1936. MATTIS D. C., STEVENSON M. J. — Phys. Rev. Lett., 1959, 3, 18.
1937. DOUSMANIS G. C. et al. — Bull. Am. Phys. Soc., 1959, 4, 28.
1938. WILLIAMS R. C., HERMAN F. — Bull. Am. Phys. Soc., 1960, 5, 61.
1939. DOUSMANIS G. C. Quantum Electronics. N. Y. Columbia Univ. Press., 1960, p. 458.
1950. КАГАН Н. — ЖЭТФ, 1960, 38, 1854.
1941. LEWINGER B. W., FRANKI D. R. — J. Phys. Chem. Sol., 1961, 20, 281.
1942. MERCONRUFF W. — C. R. Acad. Sci. Paris, 1961, 253, 2502.
1943. KAWAMURA H. et al. — J. Phys. Soc. Japan, 1961, 16, 2352.
1944. OKSAKI M. — J. Phys. Soc. Japan, 1962, 17, 1865.
1945. BAGGULEY D. M. S., STRADLING R. A., WHITING J. S. S. Proc. 7th Intern. Conf. Low. Temperature Phys. Toronto, 1960, 19, 1, p. 293.
1946. DUNCAN R. G., ROSENBLUM B. — Phys. Rev., 1962, 125, 484.
1947. KAMIMURA H. — Phys. Rev. Lett., 1962, 9, N 11, T 23.
1948. HANAMURA E., IMAI T. — J. Phys. Soc. Japan, 1962, 17, 666.

1949. KAWAMURA H., FUKAI M., HYASHI Y. — J. Phys. Soc. Japan, 1962, 17, 970.
1950. FUKAI M. et al. — J. Phys. Soc. Japan, 1962, 17, 1191.
1951. ВАСЬКО Ф. Т., ДЫКМАН И. М. — ФТП, 1969, 11, 3343.
1952. STRADLING R. A., ZHUKOV V. V. — Proc. Phys. Soc., 1966, 87, 263.
1953. БЛАГОСКЛОНСКАЯ Л. Е., ГЕРШЕНЗОН Е. М., ГУРВИЧ Ю. А. — ФТТ, 1966, 8, 332.
1954. HIROSHI FUJIYASU et al. — J. Phys. Soc. Japan, 1970, 29, 685.
1955. OHYAMA T. et al. — Phys. Letters, 1970, A33, 55.
1956. OHYAMA T., MURASE K., OTSUKA E. — J. Phys. Soc. Japan, 1970, 29, 912.
1957. АБУЛАДЗЕ Л. Д., БУЙШВИЛИ Л. Л. — ФТП, 1971, 5, 1087.
1958. ГЕРШЕНЗОН А. М. и др. Тр. IX Международной конф. по физике полупроводников в Москве. М. — Л., « Наука », 1969, 1, с. 304.
1959. ОЦУКА Э., МУРАСЕ К., ТАКЕЗАВА К. Тр. IX Международной конф. по физике полупроводников в Москве. М. — Л., « Наука », 1969, 1, с. 310.
1960. ЗАВАДСКИЙ В. Тр. IX Международной конф. по физике полупроводников в Москве. М. — Л., « Наука », 1969, 1, с. 332.
1961. БАСС Ф. Г., ЛЕВИНСОН И. Б. — ЖЭТФ, 1965, 49, 914.
1962. РАШБА Э. И. — УФН, 1964, 84, 557.
1963. HENSEL J. G. — Phys. Rev. Lett., 1968, 21, 983; 1969, 22, 838.
1964. РАШБА Э. И., ШЕКА В. И. — ФТТ, 1961, 3, 1735, 1863.
1965. ГЕРШЕНЗОН Е. М., ПЕВИН Н. М., ФОГЕЛЬСОН М. С. Письма в ЖЭТФ, 1970, 12, 201.
1966. BURSTEIN E., PICUS G. S., GEBBIF H. A. — Phys. Rev., 1956, 103, 825, 826.
1967. KEYES R. J. et al. — Phys. Rev., 1956, 104, 1804.
1968. ZWERDLING S., LAX B., ROTH L. — Phys. Rev., 1957, 108, 1402.
1969. BURSTEIN E., PICUS G. S. — Phys. Rev., 1957, 105, 1123.
1970. ZWERDLING S. et al. — Phys. Rev., 1956, 104, 1805.
1971. ZWERDLING S. et al. — Phys. Rev., Lett., 1958, 1, 477.
1972. BOYLE W. S. — J. Phys. Chem. Sol., 1959, 8, 321, 336.
1973. EDWARDS D. F., LAZARZERA V. J. — Phys. Rev., 1960, 120, 420.
1974. HALPERN J., LAX B. — J. Phys. Chem. Solids, 1966, 27, 111.

1975. ЗАХАРЧЕНЯ Б. П., СЕЙСЯН Р. П., ВАРФОЛОМЕЕВ А. В. Тр. IX Международной конф. по физике полупроводников в Москве. М. — Л., «Наука», 1969, 1, с. 287.
1976. ZWERDLING S., LAX B. — Bull. Am. Phys. Soc., 1957, 2, 141.
1977. HALPERN J., LAX B. — J. Phys. Chem. Sol., 1965, 26, 911.
1978. BYSZEWSKI P. — Phys. Stat. Sol., 1969, 34, K45.
1979. КАПЛАН Р., БИШОП С. Г., МАК-КОМБ Б. Д. Тр. IX Международной конф. по физике полупроводников. М. — Л., «Наука», 1969, 1, с. 337.
1980. МОСС Т. Оптические свойства полупроводников. М., ИИЛ, 1961.
1981. STEPHEN M. I., LIDIARD A. B. — J. Phys. Chem. Sol., 1959, 9, 43.
1982. БАРАНОВСКИЙ С. Н. и др. — ФТП, 1970, 4, 589.
1983. BALKANSKI M., AMZALLAG E. — Phys. Stat. Sol., 1968, 30, 407.
1984. SUHL H., PEARSON G. L. — Phys. Rev., 1953, 92, 858.
1985. RAU R. R., CASPARI M. — Phys. Rev., 1955, 100, 632.
1986. WALTON A. K., MOSS T. S. — J. Appl. Phys., 1959, 30, 951.
1987. FURDYNA J. K. — Phys. Rev. Lett., 1960, 5, 393.
1988. MITCHELL E. J. W. — Proc. Phys. Soc., 1955, B68, 973.
1989. BRODWIN M. E., BURGESS T. J. — Appl. Phys. Lett., 1964, 5, 224.
1990. NISHINA YU., LAX B. — J. Phys. Chem. Sol., 1969, 30, 739.
1991. SRIVASTAVA G. P., SETHI B. R. — Phys. Rev., 1970, D3, 59.
1992. CEDRIC G. — Phys. Rev., 1970, B2, 1812.
1993. КЕЛДЫШ Л. В. — ЖЭТФ, 1959, 34, 1138.
1994. FRANZ W. — Zs. f. Naturforsch., 1958, 13a, 484.
1995. CALLAWAY J. — Phys. Rev., 1963, 130, 549; 1964, 134, A998.
1996. THARNALINGAM K. — Phys. Rev., 1963, 130, 2204.
1997. SERAPHIN B. O. — In: Proc. 7th Int. Conf. Semicond. Phys. Paris, 1964, p. 165.
1998. SERAPHIN B. O., HESS R. B. — Phys. Rev. Lett., 1965, 14, 138; 1965, 15, 104.
1999. SERAPHIN B. O. — Phys. Rev., 1965, 140A, 1716.
2000. ВОРОБЬЕВ Л. Е. и др. — ФТТ, 1965, 7, 3404.
2001. WEINSTEIN F. C., DOW J. D., LAO B. V. — Phys. Stat. Sol., 1971, 43 (b), K105.

2002. GAVINIFAND A., CARDONA M. — Phys. Rev., 1970, B1, 672.
2003. AGGARWAL R. L. — Phys. Rev., 1970, B2, 446.
2004. ENGELER W. E. et al. — Phys. Rev. Lett., 1965, 14, 1069.
2005. РОЗУМНЮК В. П. и др. — ФТП, 1970, 4, 1770.
2006. TAUC J. Optical Properties of Semiconductors in the Visible and Ultra-Violet Ranges. London, 1965.
2007. PHILLIPS J. The Fundamental Optical Spectra of Solids. New York, 1966.
2008. FAN H. Photon-Electron Interaction crystals wit hout Fields., 1967.
2009. Semiconductors and Semimetals. Ed. by R. Willardson, A. Beer. Vol. 3. Optical Properties of III-V Compounds.
2010. БАСОВ Н. Г. — УФН, 1965, 85, 585.
2011. БАСОВ Н. Г., КРОХИН О. Н., ПОПОВ Ю. М. — ЖЭТФ, 1961, 40, 1879.
2012. ПРОХОРОВ А. М. — ЖЭТФ, 1959, 34, 1658.
2013. SCHAWLOW A. L., TOWNES C. H. — Phys. Rev., 1958, 112, 1940.
2014. HALL B. H. et al. — Phys. Rev. Lett., 1962, 9, 366.
2015. NATHAN M. I. et al. — Appl. Phys. Lett., 1962, 1, 62.
2016. БАСОВ Н. Г., БОГДАНКЕВИЧ О. В., ДЕВЯТКОВ А. — ДАН СССР, 1964, 55, 783.
2017. БАСОВ Н. Г. ГРАСЮК А. З., КАТУЛИН В. — ДАН СССР, 1965, 165, № 6.
2018. ARMSTRONG J. A., SMITT A. W. — Appl. Phys. Lett., 1964, 4, 196.
2019. ВАВИЛОВ В. С., НОЛЛЕ Э. Л., ЕГОРОВ В. Д. — ФТТ, 1965, 7, 3, 934.
2020. HURWITZ C. E., KEYES R. J. — Appl. Phys. Lett., 1964, 5, 139.
2021. BURNS G. et al. — PIEEE, 1963, 51, 1143.
2022. DEUTSCH et al. — Phys. Stat. Sol., 1963, 3, 1001.
2023. BENOITALA GULLAUME C., DEBEVER J. M. Preprint, Compt. rend., 1964.
2024. MENGILIS I. — Appl. Phys. Lett., 1963, 2, 176.
2025. BENOITALA GULLAUME C., DEBEVER J. M. Symp. Radiative Recombination in Semiconductor, Paris, 1964.
2026. PHELAN R. J. et al. — Appl. Phys. Lett., 1963, 3, 143.
2027. BENOITALA GULLAUME A., DEBEVER J. M. — Sci. St. Com., 1964, 2, 145.
2028. HILSUM C. Lasers and Their Applications. London, 1964.
2029. HOLONYAK N., BEVAQUA S. F. — Appl. Phys. Lett., 1962, 1, 82.
2030. ALEXANDER F. B. — Appl. Phys. Lett., 1964, 4, 1.

2031. QUIST T. M. et al. — Bull. Am. Phys. Soc., 1963, 88, N 1.
2032. NATHAN M. I. — PIEEE, 1964, 52, 770.
2033. БАСОВ Н. Г., КРОХИН О. Н. — ЖЭТФ, 1964, 46, 1508.
2034. CROWE J. W., GRAIG R. W. — Appl. Phys. Lett., 1964, 4, 57.
2035. SCHWARTZ R. N., TOWNES C. H. — Nature, 1961, 190, 205.
2036. БАСОВ Н. Г., ПРОХОРОВ А. М. — ЖЭТФ, 1954, 24, 431.
2037. GORDON J. B., ZEIGER H. J., TOWNES C. H. — Phys. Rev., 1954, 95, 282.
2038. ПРОХОРОВ А. М. — УФН, 1965, 85, 599.
2039. ПРОХОРОВ А. М., СЕЛИВАНЕНКО А. С. — Авторское свидетельство от 24 декабря 1963 г. № 872303.
2040. SOROKIN P. P., BRASLAU N. — IBM Journ., 1964, 8, 177.
2041. GARWIN R. L. — IBM Journ., 1964, 8, 338.
2042. FAWCETT W., PAIGE E. G. S. — J. Phys. C. Solid St. Phys., 1971, 4, 1801.
2043. ЛИСИЦА М. П. и др. — УФЖ, 1969, 14, 1298.
2044. ЛИСИЦА М. П. и др. — УФЖ, 1969, 14, 1915.
2045. МАЛИНКОВ В. Н., ПИДЛИСНЫЙ Е. В., ЦЕБУЛЯ Г. Г. — УФЖ, 1971, 16, 1041.
2046. WALTOH A. K., WILLIAMS G. P. — J. Phys. C.: Solid St. Phys., 1971, 4, 1601.
2047. БЬЮБ Р. Фотопроводимость твердых тел М., 1962.
2048. ROLLIN B. V. — Proc. Phys. Soc., 1961, 77, 1102.
2049. BUBE R. B., MACDONALD H. E. — Phys. Rev., 1961, 121, 473.
2050. BUBE R. B., MACDONALD H. E., BLANC J. — J. Phys. Chem. Solids, 1961, 22, 173.
2051. BUBE R. B., MACDONALD H. E. — Phys. Rev., 1962, 125, 2062.
2052. ШЕЙНКМАН М. К., КОРСУНСКАЯ Н. Е., МАРКЕВИЧ И. В. — УФЖ, 1963, 8, 747.
2053. BURGETT CH. B., LIN CH. C. — J. Phys. Chem. Sol., 1970, 31, 1353.
2054. JANUŠKEVIČINS Z., SAKALAS A., VISČAKAS J. — Phys. Stat. Sol (a), 1971, 4, 305.
2055. ДОБРЕГО В. В., РЫВКИН С. М. — ФТТ, 1962, 4, 553.
2056. КОГАН Ш. М., ЛИФШИЦ Т. М., СИДОРОВ В. И. — ЖЭТФ, 1964, 46, 395.
2057. РОУЗ А. Основы теории фотопроводимости. М., «Мир», 1966.
2058. НЬЮМЕН Р., ТАЙЛЕР В. — УФН, 1960, 72, 587.
2059. ЛАШКАРЕВ В. Е. — Изв. АН СССР, сер. физич., 1950, 14, 199.

2060. ВАВИЛОВ В. С., БРИЦЫН К. И. — ЖЭТФ, 1958, 34, 521.
2061. KESSLER F. R. — Zs. f. Naturforsch, 1958, 13a, 295.
2062. STÖCKMAN F. et. al. — Zs. f. Phys., 1958, 153, 331.
2063. РЫВКИН С. М., ХАНСЕВАРОВ Р. Ю., ЯРОШЕЦКИЙ И. Д. — ФТТ, 1961, 3, 3211.
2064. KEYES R. J. — Bull. Am. Phys. Soc., 1961, 6, 26.
2065. ПАРАМОНОВА Р. А., ПЛОТНИКОВ А. Ф. — ФТТ, 1962, 4, 2835.
2066. ЗАВАДСКИЙ Э. А., КОВРЫЖНЫХ Ю. Т., ФАКИДОВ И. Г. — ФТТ, 1963, 5, 194.
2067. КАРИМОВА И. З., СОНДАЕВСКИЙ В. П., СТАФЕЕВ В. И. — ФТТ, 1966, 8, 280.
2068. ВАСИЛЬЕВ А. В., СМИРНОВ Л. С. — ФТТ, 1966, 8, 603.
2069. EIICHI ADACHI. — J. Appl. Phys., 1967, 38, 1972.
2070. KESSLER R. F., SCHMIDT H. — Zs. f. Naturforsch, 1967, 22a, 1566.
2071. BYSZEWSKI P., HOLZMAN J., KOLODZIEJZAK. — Phys. Stat. Sol., 1968, 27, K125.
2072. GODIK E. E. — Phys. Stat. Sol., 1968, 30, K127.
2073. ДАНИШЕВСКИЙ А. М. и др. — ФТТ, 1969, 10, 470.
2074. ДОБРЕГО В. П. — ФТТ, 1969, 3, 1665.
2075. JASTRZEBSKA M., FIGELSKI T. — Phys. Stat. Sol., 1969, 32, 791.
2076. БЕСФАМИЛЬНАЯ В. А. — ФТП, 1969, 3, 446.
2077. MILES M. H. — J. Appl. Phys., 1969, 40, 2720.
2078. BYSZEWSKI P. — Phys. Stat. Sol., 1969, 33, 797.
2079. РУБИНОВА Э. Э., НОВИКОВ С. Р., КОНОПЛЕВА Р. Ф. — ФТП, 1969, 3, 1549.
2080. ГЕРШЕНЗОН Е. М., МЕЛЬНИКОВ А. П., ШИНИЧЕВА Э. Л. — ФТП, 1970, 4, 892.
2081. ПАНЬКИН В. Г., РЖАНОВ А. В., СВИТАШЕВ К. К. — ФТП, 1970, 4, 679.
2082. АСТАФЬЕВ Н. И., БАРНИК М. И., БЕГЛОВ Б. И. — ФТП, 1970, 4, 1450.
2083. ВАЛОВ П. М. и др. — ФТП, 1971, 5, 904.
2084. ПАРИЦКИЙ Л. Г. и др. — ФТП, 1971, 5, 764.
2085. KAMIENIECKI E. — Phys. Stat. Sol. (a), 1971, 4, 257.
2086. ГРИНБЕРГ А. А., БРЫНСКИХ Н. А., ИМАМОВ Э. З. — ФТП, 1971, 5, 148.
2087. БАРНИК М. И., БЕГЛОВ Б. И., РОМАНЫЧЕВ Д. А. — ФТП, 1971, 5, 106.
2088. АБАКУМОВ В. Н., ЯССИЕВИЧ Н. Н. — ФТП, 1971, 5, 46.
2089. МОСС Т. Фотопроводимость. М., « Наука », 1967.

2090. КИКОЙН И. К., НОСКОВ М. М. — Phys. Zs. d. Sow. Un., 1934, 5, 586.
2091. КИКОЙН И. К. — ДАН СССР, 1934, 3, 418.
2092. ФРЕНКЕЛЬ Я. И. — Phys. Zs. d. Sov. Un., 1934, 5, 597; 1935, 8, 185.
2093. РАВИЧ Ю. И. Фотомагнитный эффект в полупроводниках и его применение М., «Советское радио», 1967.
2094. TAUC. Foto a termoelektricické jevy v polodovicich. Prague, 1957.
2095. ЛАШКАРЕВ В. Е. — ЖЭТФ, 1948, 18, 954; Изв. АН СССР, 1952, 16, 18.
2096. ГЛИБЕРМАН А. Я., ЗАЙЦЕВА А. К. Кремниевые солнечные батареи. М. — Л., 1961.
2097. КОЛОМИЕЦ Б. Т. Фотосопротивления. Л., 1956.
2098. ГРИНШТЕЙН М. М. Фотосопротивления в приборах промышленной автоматики. М. — Л., 1962.
2099. БЕРКОВСКИЙ А. Г. и др. Фотоэлектронные приборы. М., 1965.
2100. ГОРОХОВ В. А. Основные соотношения в фототранзисторах. — В сб.: Полупроводниковые приборы и их применения. М., 1961, вып. 7.
2101. ТУРКУЛЕЦ В. И., УДАЛОВ Н. П. Фотодиоды и фототриоды. М. — Л., 1962.
2102. ВОНСОВСКИЙ С. В. Современное учение о магнетизме. М., 1953.
2103. ДОРФМАН Я. Т. Магнитные свойства и строение вещества. М., 1955.
2104. NAGAMIYA T., YOSIDA K., KUBO R. — Advances Phys., 1955, 4, 1.
2105. ДОРФМАН Я. Т. — Изв. АН СССР, 1957, 21, 796.
2106. STEVENS D. K., CRAWFORD J. H. — Phys. Rev., 1953, 92, 1065.
2107. BUSCH G., MOOSER E. — Zs. Phys. Chem., 1951, 198, 23; Helv. Phys. Acta, 1952, 26, 611.
2108. CRAWFORD J. H., STEVENS D. K. — Phys. Rev., 1954, 94, 1415; 1955, 99, 1330.
2109. BUSH G., HELFER N. — Helv. Phys. Acta, 1954, 27, 201.
2110. VAN ITTERBECK A., DURCHATEAU W. — Physica, 1956, 22, 649.
2111. HENDGCOCK F. T. — Canad. J. Phys., 1956, 34, 43.
2112. BOWERS R. — Phys. Rev., 1957, 108, 683.
2113. BOWERS R. — J. Phys. Chem. Solids, 1959, 8, 206.
2114. STEVENS D. K. et al. — Phys. Rev., 1955, 100, 1084.
2115. HENDGCOCK F. T. — J. Electronics, 1956, 2, 513.
2116. GEIST D. — Naturwissenschaften, 1958, 45, 33.

2117. BOWERS R., YAFET Y. — Bull. Am. Phys. Soc., 1960, 5, 122; Phys. Rev., 1960, 120, 62.
2118. ZAWADSKI W. — Phys. Semicond. Paris, 1964, p. 83.
2119. BUSH G., STOCKER H. J., VOGT O. — Helv. Phys. Acta, 1958, 31, 297.
2120. SONDER E., STEVENS D. K. — Phys. Rev., 1958, 110, 1027.
2121. PORTIS A. M., KIP A. F., KITTEL C. — Phys. Rev., 1953, 90, 988.
2122. FLETCHER R. C. et al. — Phys. Rev., 1954, 94, 1392: 1954, 95, 844.
2123. HONIG A., KIP A. F. — Phys. Rev., 1954, 95, 1686.
2124. FEHER G., FLETCHER R. C., GERE E. A. — Phys. Rev., 1955, 100, 1784.
2125. FLETCHER R. C., FEHER G. — Bull. Am. Phys. Soc., 1956, 1, 125.
2126. HONIG A., COMBRISSON J. — Phys. Rev., 1956, 102, 917.
2127. PINES D., BARDEEN J., SLICHTER C. — Phys. Rev., 1957, 106, 489.
2128. LUDWIG G., CARLSON R., WOODBURY H. — Bull. Am. Phys. Soc., 1959, 4, 22.
2129. FEHER G. — Phys. Lett., 1959, 2, 481.
2130. FEHER G., GERE E. A. — Phys. Rev. Lett., 1959, 2, 482.
2131. HENDGCOCK F. T., RANDORF T. W. — Canad. J. Phys., 1970, 48, 2930.
2132. БЕНДИК Н. Т., МИЛЕВСКИЙ Л. С., СМИРНОВ Е. Т. — ФТП, 1971, 5, 848.
2133. MORIGAKI K., TOYOTOMI S. — J. Phys. Soc. Japan, 1971, 30, 1207.
2134. SASAKI W., KINOSHITA J. — Phys. Soc. Japan, 1968, 25, 1622.
2135. Квантовые парамагнитные усилители. Сб. статей. М., 1961.
2136. Ферромагнитный резонанс. Под. ред. С. В. Вонсовского. М., 1961.
2137. ГУРЕВИЧ А. Т. Ферриты на сверхвысоких частотах. М., 1960.
2138. БОГОЛЮБОВ Н. Н., ТОЛМАЧЕВ В. В., ШИРКОВ Д. В. Новый метод теории сверхпроводимости. М., Физматгиз, 1958.
2139. BARDEEN J., COOPER L. N., SCHRIEFFER J. R. — Phys. Rev., 1957, 106, 162; 1957, 108, 1175.
2140. БАРДИН ДЖ., ШРИФФЕР ДЖ. Новое в изучении сверхпроводимости. М., 1962.

2141. ЛИНТОН Э. А. Сверхпроводимость. (Перев. с англ.) М., 1964.
2142. БАРДИН ДЖ. — УФН, 1970, 102, 247.
2143. ГУРЕВИЧ В. Л., ЛАРКИН А. И., ФИРСОВ Ю. А. — ФТТ, 1962, 4, 185.
2144. COHEN M. L. — Rev. Mod. Phys., 1964, 36, 240; Phys. Rev., 1964, 134, 511.
2145. COHEN M. L., KOONCE C. S. Proc. of Internat. Conf. on the Phys. of Semiconductors, Kyoto, 1966; J. Phys. Soc. Japan, 1966, 21, Suppl., 633.
2146. БУЙЛОВА Н. М., САНДОМИРСКИЙ В. Б. — УФН, 1969, 97, 119.
2147. MATTIAS B. T., OLSEN J. L. — Phys. Lett., 1964, 13, 202.
2148. WITTIG J. — Phys. Rev. Lett., 1965, 15, 159.
2149. BUCKEL W., WITTIG J. — Phys. Lett., 1965, 18, 187.
2150. АЛЕКСЕЕВСКИЙ Н. Е. — УФН, 1968, 95, 253.
2151. АГЕЕВ Н. В. и др. — Письма в ЖЭТФ, 1967, 6, 901.
2152. MATTHIAS B. T. et al. — Science, 1967, 156, 645.
2153. SCHOOLEY J. F. et al. — Phys. Rev. Lett., 1965, 14, 305.
2154. SCHOOLEY J. F., THURBER W. R. Proc. of Internat. Conf. on the Phys. of Semiconductors, Kyoto, 1966: J. Phys. Soc. Japan, 1968, 21, Suppl, 639.
2155. БРЕМЕР ДЖ. Сверхпроводящие устройства. (Перев. с англ.) М., 1964.
2156. БРАНДТ Н. Б., ГИНЗБУРГ Н. И. — УФН, 1969, 98, 95.
2157. КЕЛДЫШ Л. В. — УФН, 1965, 86, 327.
2158. ЛИТТЛ У. — УФН, 1965, 86, 315.
2159. АБРИКОСОВ А. А. — УФН, 1965, 87, 125.
2160. ЛИНТОН Э., МАК-ЛИН У. — УФН, 1969, 97, 495.
2161. ГЕЙЛИКМАН Б. Т., КРЕСИН В. З. — УФН, 1969, 99, 50.
2162. АРЦИМОВИЧ Л. А. Управляемые термоядерные реакции. М., 1961.
2163. ВАВИЛОВ С. И. Собр. соч. М., 1952, 2, с. 20, 28, 29.
2164. ПРИНСГЕЙМ П. Флуоресценция и фосфоресценция. (Перев. с англ.) М., 1951.
2165. ВАВИЛОВ С. И. — УФН, 1959, 68, 247.
2166. ФОК М. В. — УФН, 1960, 72, 467.
2167. Люминесцентный анализ. Сб. ст. под ред. М. А. Константиновой-Шлезингер. М., 1961.
2168. ВАВИЛОВ С. И. — Вестник АН СССР, 1941, 7 — 8.
2169. ИВАНОВ А. П. Электрические источники света, ч. 2. М. — Л., 1948.
2170. ФАБРИКАНТ В. А. — УФН, 1945, 27, 2.

2171. ЕГОРОВ Ю. А. Сцинтилляционный метод спектрометрии гамма-излучения и быстрых нейтронов. М., 1963.
2172. Физика поверхности полупроводников. Сб. ст. под. ред. Г. Е. Пикуса. М., 1959.
2173. ВОЛЬКЕНШТЕЙН Ф. Ф. Электронная теория катализа на полупроводниках. М., Физматгиз, 1960.
2174. САЛЛИ И. В., ВАЛЬКЕВИЧ Э. С. Производство полупроводникового кремния. М., « Металлургия », 1970.
2175. BEATTIE A. G., SCHIRBER J. E. — Phys. Rev., 1970, 1B, 1548.
2176. SAMUELSEN M. R. — Phys. Lett., 1970, 32A, 133.
2177. МАКСИМЧУК А. Т. Автореф. канд. дис. ИФ АН УССР, К., 1972.
2178. LOGGINS C. D., LITTLEJOHN M. A. — J. Appl. Phys., 1971, 42, 865.
2179. DUTOIT MICHEL. — Phys. Rev., 1971, 2B, 453.
2180. KONTI A., VARSHNI Y. P. — Canad. J. Phys., 1969, 47, 2021.
2181. PAUL W., PEARSON G. L. — Phys. Rev., 1955, 98, 1755.
2182. SWANSON W. L. Radiation Effects in Semiconductors. (Plenum Press.) 1968, p. 46.
2183. SWANSON W. L. — Phys. Stat. Sol., 1969, 33, 721.
2184. WATKINS G. D., HAM F. S. — Phys. Rev., 1970, B1, 4071.
2185. REIMANN P. L., WALTON A. K. — Phys. Stat. Sol. (b), 1971, 48, 161.
2186. BEER A. G., WILLARDSON R. K. — Phys. Rev., 1958, 110, 1286.
2187. TUFTE O. N., STELZER E. L. — Phys. Rev., 1965, 139, A265.
2188. МИРЗАБАЕВ М., ТУЧКЕВИЧ В. М., ШМАРЦЕВ Ю. В — ДАН СССР, 1965, 163, 338.
2189. COSTATO M., REGGIANI L. — Phys. Stat. Sol., 1970, 38, 665.
2190. ПАТРИН А. А. и др. — ФТП, 1969, 3, 449.
2191. ARASLI D. G., ALIEV M. I. — Phys. Stat. Sol., 1967, 21, 643.
2192. QUARANTA A. A., CANALI C., OTTAVIANI G. — Appl. Phys. Lett., 1970, 16, 432.
2193. COSTATO M., REGGIANI L. — Phys. Stat. Sol., 1970, 42, 591.
2194. TOYOTOMI S., MORIGAKI K. — Japan. J. Appl. Phys., 1970, 9, 1285.
2195. COSTATO M., REGGIANI L. — Phys. Rev., 1971, 3B, 1501.

2196. ASCHE M., MAKSIMCHUK A. G., SARBEI O. G. — Phys. Stat. Sol., 1971, 47, K45.
2197. АШЕ М. и др. — ФТП, 1971, 5, 1955.
2198. СУБАШИЕВ В. К., ЛАНДСМАН А. П., КУХАРСКИЙ А. А. — ФТТ, 1960, 2, 2703.
2199. HARTMANN U., HEINZE W., OBERLÄNDER H. — U. — Phys. Stat. Sol. (a), 1971, 4, K197.
2200. PHILLIPS J. C. — Phys. Rev., 1970, 2B, 4044.
2201. LEMKE H. — Phys. Stat. Sol. (a), 1970, 1, 283.
2202. ЛЕБЕДЕВ А. А., СУЛТАНОВ Н. А. — ФТП, 1970, 4, 2208.
2203. ГУЛАМОВА М. А., КАРИМОВА И. З., КИИГИИ П. И. — ФТП. 1971, 5, 778.
2204. КОЗЛОВ Ю. И. — ФТП, 1971, 5, 1225.
2205. КОВАЛЬ Ю. П., МОРДКОВИЧ В. Н., ТЕМПЕР Э. М. — ФТП, 1971, 5, 1227.
2206. BRÜCKNER B. — Phys. Stat. Sol. (a), 1971, 4, 685.
2207. POMERANTZ M. — Phys. Lett., 1967, 24A, 81.
2208. POMERANTZ M. — Sendai Symposium on Acustoelectronics. Sendai, Japan, August 18—20, 1968, p. 39.
2209. POMERANTZ M. — Phys. Rev., 1970, B1, 4029.
2210. VARSHNI Y. P. — Phys. Rev., 1970, B2, 3952.
2211. KLEINMAN L. — Phys. Rev., 1962, 128, 2614.
2212. CHENG L. J. Radiation Effects in Semiconductors. (Plenum Press.), 1968, p. 143.
2213. АКИМЧЕНКО И. П., ВДОВЕНКОВ В. А. — ФТТ, 1969, 11, 658.
2214. HIGGINBOTHAM C. W., GARDONA M., POLLAK F. H. — Phys. Rev., 1969, 184, 821.
2215. CAMPHANSEN D. L., JAMES H. M., SLADEK R. J. — Phys. Rev., 1970, B2, 1899.
2216. МИСИК А. М., ВЯТКИН А. П. — Изв. высш. учебн. заведений. Физика, 1971, 3, 7.
2217. АНТОНОВ В. И. и др. — ФТП, 1969, 3, 1422.
2218. BHATIA K. L. — Phys. Lett., 1971, 34A, 14; Phys. Stat. Sol. (b), 1971, 46, 723.
2219. Stramska H. et al. — Phys. Stat. Sol., 1968, 27, K25.
2220. SRIVASTAVA G. P. et al. — Indian J. Pure Appl. Phys., 1969, 7, 87.
2221. Curtis O. L. — Phys. Rev., 1968, 172, 773.
2222. WENAAS E. P. et al. — Appl. Phys., 1971, 42, 2893.
2223. TOYOTOMI S., MORIGAKI K. — Solid St. Commun., 1970, 8, 1307.
2224. LEPINE D. J. — Phys. Rev., 1970, B2, 2429.
2225. HEDGCOCK E. F., RAUDORF T. W. — Canad. J. Phys., 1970, 48, 2930.

2226. BROWER K. L. — Phys. Rev., 1970, B1, 1908.
2227. БЕНДИК Н. Т., МИЛЕВСКИЙ Л. С., СМИРНОВ Е. Г. — ФТП, 1971, 5, 858.
2228. ГВЕРДЦИТЕЛИ И. Г., АЛЕКСАНДРОВ Л. Н., ОВЧИННИКОВА Л. В. — ФТТ, 1969, 11, 572.
2229. CLAENZER R. H., JORDAN A. G. — Solid — St. Electronics, 1969, 12, 247.
2230. STEINHARDT H., SIETHOFF H. — Zs. f. Metallkunde, 1970, 61, 832.
2231. SIETHOFF H. — Phys. Stat. Sol., 1970, 40, 153.
2232. SIGMON T. W., GIBBONS J. F., NORRIS C. B. — Appl. Phys. Lett., 1969, 14, 90.
2233. CHENG L. J. — Phys. Lett., 1967, 24A, 729.
2234. SPRY R. J., GOMPTON W. D. — Phys. Rev., 1968, 175, 1010.
2235. KONOZENKO J. D., SEMENYUK A. K., KHIVRICH V. I.— Phys. Stat. Sol., 1969, 35, 1043.
2236. ВАВИЛОВ В. С., УВАРОВ Е. Ф., ЧУКИЧЕВ М. В. — ФТП, 1969, 3, 1838.
2237. КИВ А. Е., ОКСЕНГЕНДЛЕР Б. Л. — ФТП, 1969, 3, 1178.
2238. SROUR J. R., CURTIS O. L. — J. Appl. Phys., 1969, 40, 4082.
2239. ARIMURA I., FREEMAN R. R. — J. Appl. Phys., 1969, 40, 2570.
2240. GHENG L. J., LORI J. — Phys. Rev., 1970, B1, 1558.
2241. CURTIS O. L. — J. Appl. Phys., 1970, 41, 5297.
2242. NAKASHIMA K., INUISHI Y. — Phys. Soc. Japan, 1970, 29, 1500.
2243. CAILLOT M., CHERKI M., KALMA A. H. — Phys. Stat, Sol. (a), 1971, 4, 121.
2244. ВОРОБЕЙЧИК В. А. и др. — ФТП, 1971, 5, 455.
2245. ДЖАФАРОВ Т. Д. — ФТП, 1971, 5, 787.
2246. ПАНОВ В. И., СМИРНОВ Л. С. — ФТП, 1971, 5, 346.
2247. ГЕРАСИМЕНКО Н. Н. и др. — ФТП, 1971, 5, 1644.
2248. GRÜNDLER R., LEMKE H. — Phys. Stat. Sol. (a), 1970, 1, 229.
2249. CULLEN D. E., WOLF E. L., DALE CMPTON. — Phys. Rev., 1970, B2, 3157.
2250. БАХАДЫРХАНОВ М. К. и др. — ФТП, 1970, 4, 873.
2251. BARON R., SHIFRIN G. A., MARSH O. J. — J. Appl. Phys., 1969, 40, 3702.
2252. КУРИЛО П. М., СЕИТОВ Е., ХИТРЕНЬ М. И. — ФТП, 1970, 4, 2267.
2253. TEFFT W. E., BELL R. J., ROMERO H. V. — Phys. Rev., 1969, 177, 1194.

2254. LEMKE H., MÜLLER G. O. — Phys. Stat. Sol. (a), 1970, 1, 287.
2255. ВОЛГИН Ю. Н., КОВАЛЕВ В. П., УХАНОВ Ю. Н. — ФТП, 1970, 4, 2400.
2256. SIETHOFF H. — Acta Metallurgica, 1969, 17, 793.
2257. MORIGAKI K., TOYOTOMI S. — J. Phys. Soc. Japan, 1971, 30, 1207.
2258. БАЙДОВ В. В., ГИПТИС М. Б. — ФТП, 1970, 4, 967.
2259. KLEMENT R., SANDMANN H. — Naturwissenschaften, 1957, 44, 349.
2260. МИТРЕНИН Б. П. и др. — В кн. Вопросы металлургии и физики полупроводников. М., Изд-во АН СССР, 1967, с. 59.
2261. БЕЛОКУРОВА И. Н. и др. — Изв. АН СССР, 1959, 1, 9.
2262. DIETZ W. H., HERRMANN H. A. — Kristall und Techn., 1969, 4, 413.
2263. JOHNSON E. R., CHRISTIAN S. M. — Phys. Rev., 1954, 95, 560.
2264. LEVITAS A. — Phys. Rev., 1955, 99, 1810.
2265. BRAUNSTEIN R. et al. — Phys. Rev., 1958, 109, 695.
2266. GLICKSMAN M. — Phys. Rev., 1955, 100, 1146, 1956, 102, 1496.
2267. GLICKSMAN M. — Phys. Rev., 1955, 100, 1258.
2268. GLICKSMAN M., CRISTIAN S. M. — Phys. Rev., 1956, 104, 1278.
2269. MARSHALL I. N., PAUL W. — Phys. Rev. Lett., 1961, 7, 52.
2270. DAVIS L. et al. — Phys. Rev., 1954, 95, 597.
2271. LEVITAS A. — Phys. Rev., 1955, 99, 625.
2272. GOLDSTEIN B. — RCA Rev., 1957, 18, 458.
2273. GLICKSMAN M. — Phys. Rev., 1958, 111, 125.
2274. STEIGMEIER E. F., ABELES B. — Phys. Semicond. Paris, 1964, p. 701.
2275. АЛЕКСАНДРОВ А. И. и др. — ФТП, 1970, 4, 2017.
2276. ХУЦИШВИЛИ Э. В. и др. — ФТП, 1971, 5, 970.
2277. DRESSELHAUS G. et al. — Phys. Rev., 1955, 100, 1218.
2278. OTSUKA E., NAGATA S., MURASE K. — J. Phys. Soc. Japan, 1965, 20, 727.
2279. GEIST D. — Phys. Stat. Sol. (b), 1971, 46, 283.
2280. GEIST D. — Zs. f. Phys., 1959, 157, 335.
2281. SCHULTZ M. L. — Bull. Am. Phys. Soc., 1957, 2, 135.
2282. BUSH G., VOGT O. — Helv. Phys. Acta, 1960, 33, 437.
2283. ГОЛИКОВА О. А., ИОРДАНИШВИЛИ Е. К., ПЕТРОВ А. В. — ФТТ, 1966, 8, 500.
2284. АЖДАРОВ Г. Х., ТАГИРОВ В. И., ТАИРОВ С. И. — Изв. АН Азерб. ССР, 1969, 3, 23, 6, 3.

2285. АЛЕКПЕРОВ А. М., ТАГИРОВ В. И., ТАИРОВ С. И. — Изв. АН ССР, 1969, 6, 70.
2286. АЖДАРОВ Г. Х., ТАГИРОВ В. И., ТАИРОВ С. И. — ФТП, 1970, 4, 774.
2287. АЖДАРОВ Г. Х., ТАГИРОВ В. И. — ФТП, 1971, 5, 1107.
2288. АБЛОВА М. С., ЕЛПАТЬЕВСКАЯ О. Д., РЕГЕЛЬ А. Р. ЖТФ, 1956, 26, 1366.
2289. BRAUNSTEIN R., CHRISTIAN S. M. — Bull. Am. Phys. Soc., 1956, 1, 126.
2290. PAUL W., WARSCHAUER D. M. — Bull. Am. Phys. Soc., 1956, 1, 226.
2291. BRAUNSTEIN R., MOORE A., HERMAN F. — Phys. Rev. 1958, 109, 695.
2292. TAUC J. Proc. Intern. Conf. Semicond. Physics, Exeter, 1962; The Institute of Physics and the Phys. Soc. London 1962, p. 333.
2293. STEELE M. C., ROSI F. D. — J. Appl. Phys., 1958, 29, 1517.
2294. AMITH A. — Phys. Rev., 1965, 139, 1624.
2295. ROWE D. M., BUNCE R. W. — J. Phys. 1969, D2, 1497.
2296. ХУЦИШВИЛИ Э. В., КЕКУА М. Г., КЕКЕЛИДЗЕ Н. П.— Изв. АН СССР, сер. Неорг. материалы, 1970, 6, 879.
2297. BRAUNSTEIN R., MOORE A., HERMAN F. — J. Phys. Soc. Japan, 1961, 16, 2068.
2298. WANG C. C., ALEXANDER B. H. — Acta Metallurg., 1955, 3, 515.
2299. KEYES R. W. — J. Phys. and. Chem. Solids, 1957, 3, 102.
2300. GOSS A. J., BENSON R. E., PFANN W. G. — Acta Metallurg., 1956, 4, 332.
2301. BROWNSON J. — J. Appl. Phys., 1964, 35, 1356.
2302. MASAHIRO NUNOSHIRA et al. — J. Appl. Phys., 1969, 8, 1133.
2303. HERMAN F., GLICKSMAN M., PARMENTER R. A. — Progr. in Semicond. 1957, 2, 1.
2304. SCANLON W. W., LARK-HOROVITZ K. — Phys. Rev., 1947, 72, 530.
2305. МОЧВАН Е. А., ТЕЛЛУР. К., «Техніка», 1967.
2307. TANUMA. — Sci. Rep. of Res. Institutes Tohoku Univ., 1954, A6, n°2.
2307. ПАРФЕНЬЕВ Р. В., ПОГАРСКИЙ А. М., ФАРБШТЕЙН И. И. — ФТТ, 1962, 4, 3596.
2309. MENDUM M. H., DEXTER R. N. — Bull. Am. Phys. Soc., 1964, 9, 632.
2309. PICARD J. C., CARTER D. L. — J. Phys. Soc. Japan, 1966, 21, suppl. 202.

2310. ДУБИНСКАЯ Л С., ФАРБШТЕЙН И. И. — Письма ЖЭТФ, 1965, 2, 307.
2311. HULIN M. — J. Phys. Chem. Solids, 1966, 27, 441.
2312. PICARD M., HULIN M. — Phys. Stat. Sol., 1967, 23, 563.
3213. БРЕСЛЕР М. С. и др. — ЖЭТФ. 1969, 57, 1479.
2314. ДУБИНСКАЯ Л. С. и др. — ЖЭТФ, 1968, 54, 754.
2315. HARDY D., RIGAUX C. — Sol. St. Commun., 1967, 5, 889.
2316. BRAUN E., LANDWEHR G. — J. Phys. Soc. Japan, 1966, 21, suppl. 380.
2317. GUTHMAN C., THUILLIER J. M. — Proc. Symposium on Se and Te. Monreal, 1967; Sol. St. Commun, 1968, 6, 835.
2318. ДУБИНСКАЯ Л. С., и др. — Письма в ЖЭТФ, 1968, 8, 79.
2319. BRESLER M. S. et al, Phys. Lett., 1969, 29A, 23.
2320. CHAMPNESS C. H., KIPLING A. L. — Canad. J. Phys., 1970, 48, 3038.
2321. BETBEDER — MATIBET O., HULIN M. — Phys. Stat. Sol., 1969, 36, 573.
2322. NAKAYAMA T., IKEDA Y., ODAJIMA A. — J. Phys. Soc. Japan, 1971, 30, 885.
2323. HULIN M., PICARD M. — Sol. St. Commun., 1969, 7, 1587.
2324. GUTHMAN C., THUILLIER J. M. — Phys. Stat. Sol., 1970, 38, 635.
2325. YOSHIYAKI R., TANAKA S. — Sol. St. Commun., 1970, 8, 1789.
2326. YOSHIYAKI R., TANAKA S. — J. Phys. Soc. Japan, 1971, 30, 1389.
2327. GUTHMAN C., THUILLIER J. M. The Physics of Selenium and Tellurium. Pergamon Press. Oxford, New York, 1969, p. 47.
2328. ДУБИНСКАЯ Л. С. Автореф. канд. дис. ИП АН СССР, Л., 1969.
2329. TANAKA S., TAKITA K., HAGIWARA T. Proc. of 12th Intern. Conf. on Low Temperature. Phys. Kyoto, Japan. September 4—10, 1970, p. 541.
2330. BRESLER M. S., MASHOVETS D. V. — Phys. Stat. Sol., 1970, 39, 421.
2331. BRAUN E., NEURINGER L. J. — Phys. Rev., 1970, B2, 1553.
2332. MUIRA N., YOSHIZAKI R., TANAKA S. — Sol. St. Commun., 1971, 9, 779.
2333. VON KLITZING K., LANDWEHR G. — Sol. St. Commun., 1971, 9, 1251.
2334. АДЖИМУРАДОВ З. А., БАГДУЕВ Г. Б. — ФТП, 1969, 3, 1338.

2335. MUIRA N., TANAKA S. — Phys. Stat. Sol., 1970, 42, 257.
2336. HARDY D., RIGAUX C. — Phys. Stat. Sol., 1970, 38, 799.
2337. BEHRENDT R. et al. — Phys. Stat. Sol. (a), 1970, 1, K25.
2338. VOGEL R. et al. — Phys. Stat. Sol. (a), 1971, 5, K149.
2339. VON KLITZING W., LANDWEHR G. — Phys. Stat. Sol., 1971, 45, K119.
2340. FINK M., QUENTIN G. — Phys. Stat. Sol. (a), 1971, 4, 397; 1971, 4, 409.
2341. BECKER W., FUHS W., STUKE J. — Phys. Stat. Sol. (b), 1971, 44, 147.
2342. HERMANN K. H., OELGART G. — Phys. Stat. Sol., 1967, 24, 289.
2343. HERMANN K., OCHEL M., PUHMANN J. — Phys. Stat. Sol., 1969, 36, 665.
2344. BRINGER A., NIMTZ G. — Phys. Stat. Sol. (b), 1971, 46, 235.
2345. IBACH H., RUIN R. — Phys. Stat. Sol., 1970, 41, 719.
2346. БИР Г. Л., ПИКУС Г. Е. Симметрия и дифармационные эффекты в полупроводниках. М., « Наука », 1972.
2347. ДЕНИС В., ПОЖЕЛА Ю. Горячие электроны. Вильнюс, « Митис », 1971.
2348. ПИКУС Г. Е. Основы теории полупроводниковых приборов. М.., « Наука », 1965.
2349. КУЗЬМИН В. А., СЕНАТОРОВ К. Я. Четырехслойные полупроводниковые приборы. М., « Энергия », 1967.
2350. ВОНСОВСКИЙ С. В., Магнетизм. М., « Наука », 1971.
2351. БАЛТРАМЕЮНАС Р. А., ВАЙТКУС Ю. Ю., ВИЩАКАС Ю. К. — Лит. физ. сб., 1969, 9, 515.
2352. ВАЙТКУС Ю. Ю., БАЛТРАМЕЮНАС Р. А. — Лти. физ. сб./1971, 11, 153.
2353. ВАЙТКУС Ю. Ю., ВИЩАКАС Ю. К. — ФТТ, 1970, 12, 571.
2354. ФИЛЯНД М. А., СЕМЕНОВА Е. И. Свойства редких элементов. М., « Металлургия », 1964.
2355. Materials Used in Semiconductor Devices. Ed. by. C. Hogarth.
2356. МОНТРИМАС Э. А., ГАЙДИЛИС В. И., ВИЩАКАС Ю. К. — Лит. физ. сб., 1967, 423
2357. VIŠČAKAS J., MAČKUS P., SMILGA A. — Phys. Stat. Sol., 1968, 25, 331.
2358. ВИЩАКАС Ю. К. и др. — Лит. физ. сб., 1969, 6, 1093.
2359. JUŠKA G. et al. — Phys. Stat. Sol., 1969, 36, K121: Phys. Stat. Sol. (a), 1971, 4, 787.
2360. ВИЩАКАС Ю. К. и др. — Лит. физ. сб., 1969, 6, 1071.
2361. КЕЛДЫШ Л. В. — ЖЭТФ, 1958, 34, 962.

2362. FRANZ W. — Zs. Naturforsch., 1958, 13a, 484.
2363. CALLAWAY J. — Phys. Rev., 1963, 130, 549; 1964, 134, A998.
2364. THARMALINGAM K. — Phys. Rev., 1963, 130, 2204.
2365. SERAPHIN B. O. — In: Proc. 7th Int. Conf. Semicond. Phys. p. 165. Paris, 1964.
2366. SERAPHIN B. O., HESS R. B. — Phys. Rev., Letters, 1965, 14, 138.
2367. SERAPHIN B. O., BOTTKA N. — Phys. Rev. Letters, 1965, 15, 104.
2368. SERAPHIN B. O. — Phys. Rev., 1965, 140A, 1716.
2369. CARDONA M. Modulation Spectroscopy. New York, 1969.
2370. ШИЛЕЙКА А. Ю. Автореферат докт. дис. Институт физики полупроводников Литовской АН. Вильнюс. 1973.

Table de matières